KHAE

MIKROCHIMICA ACTA

LIBRARY

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
F. SCHNEIDER - New York · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1957

ERSTES HEFT

MIT 57 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 8. JANUAR 1957

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1957

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1957 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, $ 26.—, £ 9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als 1½ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: U 26 5 60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1957 **Inhaltsverzeichnis** 1. Heft

Seite

Flaschka, H., und **F. Sadek.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XVI 1

Wagner, H. Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 19

Beck, G., und **W. Berli.** Nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Natriumnaphthalhydroxamat 24

Koch, O. G. Beitrag zur Verwendung von Kapillarküvetten 30

Fukushima, S., M. Shigemoto, I. Kato, and **K. Otozai.** A Relationship Between Interfering Substances in Flame Spectrophotometry 35

Neuenschwander, P., und **R. J. Peltonen.** Ein Spezialtrockenschrank zum Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen 71

Kornhauser, A., und **M. Perpar.** Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung des Ergothioneins 80

Schulek, E., E. Pungor und **J. Trompler.** Neue Wege in der Gasanalyse. III 85

Dermelj, M., und **L. Strauch.** Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl 96

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1957

MIT 244 TEXTABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1957

Inhaltsverzeichnis

Erstes Heft

(Abgeschlossen am 3. Januar 1957)

Seite

Flaschka, H., und **F. Sadek.** Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XVI 1

Wagner, H. Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 19

Beck, G., und **W. Berli.** Nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Natriumnaphthalhydroxamat 24

Koch, O. G. Beitrag zur Verwendung von Kapillarküvetten..... 30

Fukushima, S., M. Shigemoto, I. Kato, and **K. Otozai.** A Relationship Between Interfering Substances in Flame Spectrophotometry 35

Neuenschwander, P., und **R. J. Peltonen.** Ein Spezialtrockenschrank zum Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen 71

Kornhauser, A., und **M. Perpar.** Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung des Ergothioneins 80

Schulek, E., E. Pungor und **J. Trompler.** Neue Wege in der Gasanalyse. III 85

Dermelj, M., und **L. Strauch.** Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl 96

Sekera, A., und **J. Pokorný.** Anwendung der Koflerschen Mikromethoden in der Arzneimittelanalyse. III 103

Mázor, L. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluorbestimmung in organischen Verbindungen 113

Gerharz, R. Eine temperaturstabilisierte Wasserstoffbogenlampe mit hoher Intensitätskonstanz 125

Braun, T. E. Utilisation de l'anticatalyse dans la chimie analytique .. 128

Duval, C. Sur l'enseignement de la micro-analyse 131

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 134

Buchbesprechungen 140

Zweites Heft

(Abgeschlossen am 22. Februar 1957)

Seite

Shell, J. W., N. F. Witt, and **C. F. Poe.** Optical Crystallographic Properties of Some Sulfonamides and Their Diliturates 145

Pungor, E., und **E. É. Zapp.** Flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Barium in bariumsulfathaltigem Material 150

Zechner, S. Tüpfelreaktion auf Phosphor 159

Pietsch, R. Metallfällungen mit Mono- und Diphenylarsinsäure 161

Bratina, A., M. Perpar und **M. Tišler.** Beitrag zur Bestimmung von Morphin in Mohnkapseln 167

Derkosch, J., und **H. Neuninger.** Spektralanalytische Untersuchungen zur urgeschichtlichen Problematik 174

Fukushima, S., K. Takahashi, S. Terasaka, and **K. Otozai.** New Applications of Addition-Standard Technique in Flame Spectrophotometry 183

Neu, R. Der Nachweis von Flavonen und ihrer Abbauprodukte mit stabilen Diazoniumsalzen durch Tüpfelreaktionen 196

Ziegler, M., O. Glemser und **N. Petri.** Die photometrische Mikrobestimmung des Eisens mit Ferron und Tributylammoniumsalz 215

Eder, K. Ein einfacher Druckregler für die Mikro-C-H-Analyse 224

Eder, K. Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten 226

Eder, K. Über eine Hilfseinrichtung für die Mikro-Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmung 227

Prof. Dr. Julius Donau — 80 Jahre 230

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 230

Buchbesprechungen 234

Drittes und viertes Heft

HANS LIEB ZUM 70. GEBURTSTAG

(Abgeschlossen am 18. Mai 1957)

Kainz, G., O. Polansky, E. Schinzel und **F. Wessely.** Über scheinbare Anomalien bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von Chinolacetaten 241

Gysel, H., und **K. Hamberger.** Die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen durch direkte Dampfdruckmessungen 254

Lacourt, A. Récents progrès dans la chromatographie quantitative sur papier 269

Kirsten, W. J. Microdetermination of Halogens. A Zinc Absorption Method 289

Seite

Berisso, B. Sobre nuevas reacciones microquímicas de la piperacina y del licetol y su aplicación microanalítica ... 296

Scheibl, Fr., und **R. Stöhr.** Beitrag zum Nachweis von E 605 in biologischem Material ... 306

Bürger, K. Über einen neuen mikrochemischen Nachweis des Silbers mittels 1-Rhodan-2,4-Dinitrobenzol ... 310

Bürger, K. Beitrag zur direkten mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen ... 313

Pohl, F. A., und **K. Kokes.** Die mikromaßanalytische und polarographische Bestimmung von Thalliumspuren ... 318

Duval, C. Etude des acides aminés sur une goutte de solution aqueuse par spectrographie infrarouge ... 326

Thompson, Jean K., and **C. L. Wilson.** Chemical Analysis on the Microgram Scale. V ... 334

Feigl, F., V. Gentil und **C. Stark-Mayer.** Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse ... 341

Spitzy, H., R. J. Magee, and **C. L. Wilson.** The Reduction and Determination of Small Amounts of Rhenium-VII ... 354

Kuck, J. A., and **Elizabeth C. Grim.** Automatic Ignition of the Sample vs. Use of the Bunsen Burner in the Rapid Silver Absorbent Method for Sulfur ... 361

Ma, T. S., R. E. Lang, and **J. D. McKinley, Jr.** Determination of Non-Aminoid Nitrogen by the Micro-Kjeldahl Method. I. Aromatic Nitro Compounds ... 368

Payton, Patricia L., M. Cefola, and **L. K. Yanowski.** Aureomycin Nitrate, Its Preparation and Identification ... 378

Flaschenträger, B., El Sayed Amin und **H. J. Jarczyk.** Ein Lockstoffanalysator (Odouranalyser) für Insekten ... 385

Flaschenträger, B., S. M. Abdel-Wahhab und **G. Habib Labib.** Kontinuierliche, fraktionierte Mikrosublimation im geteilten oder einfachen Sublimationsrohr ... 390

Debal, E., R. Lévy et **H. Moureu.** Sur le microdosage des ions fluorures par alcalimétrie indirecte ... 396

Wenger, P. E., D. Monnier et **J. Vogel.** Etude du microdosage de la tyrosine 405

Knödel, W., und **H. Weisz.** Mathematisches zur kolorimetrischen Analyse mit dem Ringofen ... 417

Dirscherl, A. Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels nach Zimmermann ... 421

Brandstätter-Kuhnert, M., und **H. Grimm.** Zur Identifizierung der Lokalanästhetica ... 427

Unterzaucher, J. Über die jodometrische Mikro- und Ultramikro-C-H-Bestimmung. Die Bestimmung des Verhältnisses C : H ohne Wägung 448

Seite

Holasek, A., und **J. Fries.** Die papierchromatographische Trennung der höheren Fettsäuren und ihrer Glyceride 469

Merz, W. Ein einfaches Gerät zum gleichmäßigen, strichförmigen Auftragen in der Papierchromatographie 474

Winsauer, K. Zur papierchromatographischen Bestimmung von Hydroxystearinsäuren 480

Korkisch, J., M. R. Zaky und **F. Hecht.** Schnellbestimmung von Mikrogrammengen Uran in Mineralen 485

Niederl, J. B., and **J. A. Sozzi.** New Micro-Chemical Tests for Carbon and Nitrogen 496

Shell, J. W., Ch. F. Poe, and **N. F. Witt.** Optical Crystallographic Properties of Some Chemotherapeutic Compounds Used in Tuberculosis 501

West, Ph. W., and **P. L. Sarma.** A Spot Test for Nitrates 506

Belcher, R., and **A. M. G. Macdonald.** A New Lead Chlorofluoride Method for the Determination of Fluorine in Organic Compounds 510

Pillat, A., F. Trichtel und **M. Oberhummer.** Vergleichende mikrochemische Untersuchungen des Jodgehaltes von Serum und Tränenflüssigkeit 520

Wiesenberger, E. Versuche zur Ausführung elektronenmikroskopisch auswertbarer Reaktionen 527

Schöniger, W. Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage 545

Malissa, H. Beitrag zur raschen Bestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung 553

Maurmeyer, R. K., and **T. S. Ma.** A Simple Device for Drying Precipitates 563

Benedetti-Pichler, A. A., and **H. E. Schneider.** Heating in a Stream of Oxidizing or Reducing Gas for the Qualitative Analysis of Inorganic Substances 567

Gorbach, G., und **H. Kögler.** Mikrochemische Bestimmung des Nikotins im Tabak 572

Weiser, M., und **M. K. Zacherl.** Über den Nachweis und die Bestimmung von Pervitin 577

Flaschka, H., und **M. Hochenegger.** Eine coulometrische Methode zur Bestimmung von Doppelbindungen in kleinen Mengen organischer Substanzen 587

Gassner, K. Beitrag zur Analyse kondensierter Phosphate 594

Gamsjäger, H., H. Ornig und **E. Schwarz-Bergkampf.** Der Lithiumgehalt österreichischer Salzmutterlaugen 607

Petuely, F., und **N. Meixner.** Ein kleiner Vakuum-Umlaufverdampfer 613

Crowell, W. R. Note on the Polarography of Carbonyl Compounds 615

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 616

Fünftes Heft

(Abgeschlossen am 23. Juli 1957)

Seite

Westland, A. D., and **F. E. Beamish.** The Separation and Determination of the Platinum Metals on a Microscale 625

Senise, P. Spot Test for Sulfites Based on the Induced Oxidation of Cobalt-Azide Solutions 640

Gibson, D. T., and **J. Currie.** Molecular Weight Determination on a Hot-Stage Microscope 644

Takahashi, M., M. Kawane, and **T. Mitsui.** Determination of Oxygen in Titanium by the Micro Bromination Method 647

Maurice, M. J., and **J. W. Y. Heynis.** Description of a New Type of Parr Bomb 658

Maurice, M. J., and **J. L. Mulder.** The U. V. Spectrophotometric Determination of Potassium Ethylxanthate 661

Tomic, E., und **H. Khalifa.** Photometrische Bestimmung von Thorium mit Quercetin 668

Inglis, A. S. The Microdetermination of Alkoxyl Groups 677

Kastell, A. Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren in Futtermitteln. Das Kartoffeleiweiß 689

Pietsch, R. Metallfällungen mit Naphthylarsinsäuren 699

Pietsch, R. Fällungsreaktionen mit 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäure 705

Kirk, P. L., and **Charlotte L. Brown.** Improved Technique for Toxicological Extractions 714

Brown, Charlotte L., and **P. L. Kirk.** Electrochromatophoretic Isolation of Alkaloids 720

Luis, P., and **J. B. Niederl.** Pyrylium Colors from Nicotine 724

Feigl, F., J. R. Amaral und **V. Gentil.** Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse 726

Luis, P., y **A. Corazza.** La Reacción Hidroestricnica en Escala Micro .. 736

Kainz, G., H. Huber und **F. Kasler.** Mikrobestimmung primärer Aminogruppen mit Nitrosylbromid 744

Ballczo, H., und **H. Weisz.** Zum Nachweis des Fluorions 751

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 755

Sechstes Heft

(Abgeschlossen am 14. Oktober 1957)

Cheronis, N. D., and **M. C. Zymaris.** The Microdetermination of Reducing Sugars in Blood by Means of *p*-Anisyl Tetrazolium Blue 769

Gagliardi, E., und **H. Reimers.** Untersuchungen und analytische Verwertung von Tripelsalzen vom Typus NaMe (II) $(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot xH_2O$ 784

Seite

Musil, A., und **R. Pietsch.** Metallfällungen mit Methylphenylarsinsäuren 796

Musil, A., und **W. Haas.** Bestimmung von Vanadium mit β-Benzoylphenylhydrazin 803

Ballczo, H., G. Doppler und **A. Lanik.** Eine rasche Fluor-Mikrobestimmung durch Destillation und Absorption 809

Derkosch, J., und **H. Neuninger.** Das spektroskopische Verhalten von Kupferlegierungen im fremdgezündeten Abreißbogen 823

Roth, H., und **Ph. Schuster.** Bestimmung von Säureamiden 837

Roth, H., und **Ph. Schuster.** Bestimmung der Peroxydgruppe (aktiver Sauerstoff) 840

Roth, H., und **W. Beck.** Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramdisulfidgruppe 844

Conway, H. S. Remark upon the Article by K. Bürger, „Beitrag zur direkten mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen" 849

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 850

Buchbesprechungen 850

Sachregister — Subject Index — Table des matières 853

Autorenverzeichnis

Abdel-Wahhab, S. M., siehe *Flaschenträger, B.* S. 390.

Amaral, J. R., siehe *Feigl, F.* S. 726.

Ballczo, H., Doppler, G., und *Lanik, A.* Eine rasche Fluor-Mikrobestimmung durch Destillation und Absorption. S. 809.

Ballczo, H., und *Weisz, H.* Zum Nachweis des Fluorions. S. 751.

Beamish, F. E., siehe *Westland, A. D.* S. 625.

Beck, G., und *Berli, W.* Nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Natriumnaphthalhydroxamat. S. 24.

Beck, W., siehe *Roth, H.* S. 844.

Belcher, R., and *Macdonald, A. M. G.* A New Lead Chlorofluoride Method for the Determination of Fluorine in Organic Compounds. S. 510.

Benedetti-Pichler, A. A., and *Schneider, H. E.* Heating in a Stream of Oxidizing or Reducing Gas for the Qualitative Analysis of Inorganic Substances. S. 567.

Berisso, B. Sobre nuevas reacciones microquímicas de la piperacina y del licetol y su aplicación microanalítica. S. 296.

Berli, W., siehe *Beck, G.* S. 24.

Brandstätter-Kuhnert, M., und *Grimm, H.* Zur Identifizierung der Lokalanästethica. S. 427.

Bratina, A., Perpar, M., und *Tišler, M.* Beitrag zur Bestimmung von Morphin in Mohnkapseln. S. 167.

Braun, T. E. Utilisation de l'anticatalyse dans la chimie analytique. S. 128.

Brown, Charlotte L., and *Kirk, P. L.* Electrochromatophoretic Isolation of Alkaloids. S. 720.

Brown, Charlotte L., siehe *Kirk, P. L.* S. 714.

Bürger, K. Beitrag zur direkten mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen. S. 313.

Bürger, K. Über einen neuen mikrochemischen Nachweis des Silbers mittels 1-Rhodan-2,4-Dinitrobenzol. S. 310.

Cefola, M., siehe *Payton, Patricia L.* S. 378.

Cheronis, N. D., and *Zymaris, M. C.* The Microdetermination of Reducing Sugars in Blood by Means of *p*-Anisyl Tetrazolium Blue. S. 769.

Conway, H. S. Remark Upon the Article by K. Bürger, „Beitrag zur direkten mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen". S. 849.

Corazza, A., siehe *Luís, P.* S. 736.

Crowell, W. R. Note on the Polarography of Carbonyl Compounds. S. 615.

Currie, J., siehe *Gibson, D. T.* S. 644.

Debal, E., Lévy, R., et *Moureu, H.* Sur le microdosage des ions fluorures par alcalimétrie indirecte. S. 396.

Derkosch, J., und *Neuninger, H.* Das spektroskopische Verhalten von Kupferlegierungen im fremdgezündeten Abreißbogen. S. 823.

Derkosch, J., und *Neuninger, H.* Spektralanalytische Untersuchungen zur urgeschichtlichen Problematik. S. 174.

Dermelj, M., und *Strauch, L.* Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl. S. 96.

Dirscherl, A. Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels nach Zimmermann. S. 421.

Doppler, G., siehe *Ballczo, H.* S. 809.

Duval, C. Etude des acides aminés sur une goutte de solution aqueuse par spectrographie infrarouge. S. 326.

Duval, C. Sur l'enseignement de la micro-analyse. S. 131.

Eder, K. Ein einfacher Druckregler für die Mikro-C-H-Analyse. S. 224.

Eder, K. Füllvorrichtung für einfache Mikrobüretten. S. 226.

Eder, K. Über eine Hilfseinrichtung für die Mikro-Kjeldahl-Stickstoff-Bestimmung. S. 227.

El Sayed Amin, siehe *Flaschenträger, B.* S. 385.

Feigl, F., Amaral, J. R., und *Gentil, V.* Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse. S. 726.

Feigl, F., Gentil, V., und *Stark-Mayer, C.* Beiträge zur organischen Tüpfelanalyse. S. 341.

Flaschenträger, B., Abdel-Wahhab, S. M., und *Habib-Labib, G.* Kontinuierliche, fraktionierte Mikrosublimation im geteilten oder einfachen Sublimationsrohr. S. 390.

Flaschenträger, B., El Sayed Amin, und *Jarczyk, H. J.* Ein Lockstoffanalysator (Odouranalyser) für Insekten. S. 385.

Flaschka, H., und *Hochenegger, M.* Eine coulometrische Methode zur Bestimmung von Doppelbindungen in kleinen Mengen organischer Substanzen. S. 587.

Flaschka, H., und *Sadek, F.* Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XVI. S. 1.

Fries, J., siehe *Holasek, A.* S. 469.

Fukushima, S., Shigemoto, M., Kato, I., and *Otozai, K.* A Relationship Between Interfering Substances in Flame Spectrophotometry. S. 35.

Fukushima, S., Takahashi, K., Teresaka, S., and *Otozai, K.* New Applications of Addition-Standard Technique in Flame Spectrophotometry. S. 183.

Gagliardi, E., und *Reimers, H.* Untersuchungen und analytische Verwertung von Tripelsalzen vom Typus $NaMe(II)(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot x H_2O$. S. 784.

Gamsjäger, H., Ornig, H., und *Schwarz-Bergkampf, E.* Der Lithiumgehalt österreichischer Salzmutterlaugen. S. 607.

Gassner, K. Beitrag zur Analyse kondensierter Phosphate. S. 594.

Gentil, V., siehe *Feigl, F.* S. 341, 726.

Gerharz, R. Eine temperaturstabilisierte Wasserstoffbogenlampe mit hoher Intensitätskonstanz. S. 125.

Gibson, D. T., and *Currie, J.* Molecular Weight Determination on a Hot-Stage Microscope. S. 644.

Glemser, O., siehe *Ziegler, M.* S. 215.

Gorbach, G., und *Kögler, H.* Mikrochemische Bestimmung des Nikotins im Tabak. S. 572.

Grim, Elizabeth C., siehe *Kuck, J. A.* S. 361.

Grimm, H., siehe *Brandstätter-Kuhnert, M.* S. 427.

Gysel, H., und *Hamberger, K.* Die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung gelöster Substanzen durch direkte Dampfdruckmessungen. S. 254.

Haas, W., siehe *Musil, A.* S. 803.

Habib-Labib, G., siehe *Flaschenträger, B.* S. 390.

Hamberger, K., siehe *Gysel, H.* S. 254.

Hecht, F., siehe *Korkisch, J.* S. 485.

Heynis, J. W. Y., siehe *Maurice, M. J.* S. 658.

Hochenegger, M., siehe *Flaschka, H.* S. 587.

Holasek, A., und *Fries, J.* Die papierchromatographische Trennung der höheren Fettsäuren und ihrer Glyceride. S. 469.

Huber, H., siehe *Kainz, G.* S. 744.

Inglis, A. S. The Microdetermination of Alkoxyl Groups. S. 677.

Jarczyk, H. J., siehe *Flaschenträger, B.* S. 385.
Kainz, G., Huber, H., und *Kasler, F.* Mikrobestimmung primärer Aminogruppen mit Nitrosylbromid. S. 744.
Kainz, G., Polansky, O., Schinzel, E., und *Wessely, F.* Über scheinbare Anomalien bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs von Chinolacetaten. S. 241.
Kasler, F., siehe *Kainz, G.* S. 744.
Kastell, A. Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren in Futtermitteln. Das Kartoffeleiweiß. S. 689.
Kato, I., siehe *Fukushima, S.* S. 35.
Kawane, M., siehe *Takahashi, M.* S. 647.
Khalifa, H., siehe *Tomic, E.* S. 668.
Kirk, P. L., and *Brown, Charlotte L.* Improved Technique for Toxicological Extractions. S. 714.
Kirk, P. L., siehe *Brown, Charlotte L.* S. 720.
Kirsten, W. J. Microdetermination of Halogens. A Zinc Absorption Method. S. 289.
Knödel, W., und *Weisz, H.* Mathematisches zur kolorimetrischen Analyse mit dem Ringofen. S. 417.
Koch, O. G. Beitrag zur Verwendung der Kapillarküvetten. S. 30.
Kögler, H., siehe *Gorbach, G.* S. 572.
Kokes, K., siehe *Pohl, F. A.* S. 318.
Korkisch, J., Zaky, M. R., und *Hecht, F.* Schnellbestimmung von Mikrogrammengen Uran in Mineralen. S. 485.
Kornhauser, A., und *Perpar, M.* Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung des Ergothioneins. S. 80.
Kuck, J. A., and *Grim, Elizabeth C.* Automatic Ignition of the Sample vs. Use of the Bunsen Burner in the Rapid Silver Absorbent Method for Sulfur. S. 361.
Lacourt, A. Récents progrès dans la chromatographie quantitative sur papier. S. 269.
Lang, R. E., siehe *Ma, T. S.* S. 368.
Lanik, A., siehe *Ballczo, H.* S. 809.
Lévy, R., siehe *Debal, E.* S. 396.
Luis, P., y *Corazza, A.* La Reacción Hidroestricnica en Escala Micro. S. 736.
Luis, P., and *Niederl, J. B.* Pyrylium Colors from Nicotine. S. 724.
Ma, T. S., Lang, R. E., and *McKinley*, Jr., *J. D.* Determination of Non-Aminoid Nitrogen by the Micro-Kjeldahl Method. I. Aromatic Nitro Compounds. S. 368.
Ma, T. S., siehe *Maurmeyer, R. K.* S. 563.
Macdonald, A. M. G., siehe *Belcher, R.* S. 510.
Magee, R. J., siehe *Spitzy, H.* S. 354.
Malissa, H. Beitrag zur raschen Bestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in anorganischen und organischen Substanzen mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung. S. 553.
Maurice, M. J., and *Heynis, J. W. Y.* Description of a New Type of Parr Bomb. S. 658.
Maurice, M. J., and *Mulder, J. L.* The U. V. Spectrophotometric Determination of Potassium Ethylxanthate. S. 661.
Maurmeyer, R. K., and *Ma, T. S.* A Simple Device for Drying Precipitates. S. 563.
Mázor, L. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluorbestimmung in organischen Verbindungen. S. 113.
McKinley Jr., *J. D.*, siehe *Ma, T. S.* S. 368.
Meixner, N., siehe *Petuely, F.* S. 613.
Merz, W. Ein einfaches Gerät zum gleichmäßigen, strichförmigen Auftragen in der Papierchromatographie. S. 474.
Mitsui, T., siehe *Takahashi, M.* S. 647.
Monnier, D., siehe *Wenger, P. E.* S. 405.
Moureu, H., siehe *Debal, E.* S. 396.
Mulder, J. L., siehe *Maurice, M. J.* S. 661.
Musil, A., und *Haas, W.* Bestimmung von Vanadium mit β-Benzoylphenylhydrazin. S. 803.
Musil, A., und *Pietsch, R.* Metallfällungen mit Methylphenylarsinsäuren. S. 796.

Neu, R. Der Nachweis von Flavonen und ihrer Abbauprodukte mit stabilen Diazoniumsalzen durch Tüpfelreaktionen. S. 196.

Neuenschwander, P., und *Peltonen, R. J.* Ein Spezialtrockenschrank zum Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen. S. 71.

Neuninger, H., siehe *Derkosch, J.* S. 174, 823.

Niederl, J. B., siehe *Luís, P.* S. 724.

Niederl, J. B., and *Sozzi, J. A.* New Micro-Chemical Test for Carbon and Nitrogen. S. 496.

Oberhummer, M., siehe *Pillat, A.* S. 520.

Ornig, H., siehe *Gamsjäger, H.* S. 607.

Otozai, K., siehe *Fukushima, S.* S. 35, 183.

Payton, Patricia L., Cefola, M., and *Yanowski, L. K.* Aureomycin Nitrate, Its Preparation and Identification. S. 378.

Peltonen, R. J., siehe *Neuenschwander, P.* S. 71.

Perpar, M., siehe *Bratina, A.* S. 167.

Perpar, M., siehe *Kornhauser, A.* S. 80.

Petri, N., siehe *Ziegler, M.* S. 215.

Petuely, F., und *Meixner, N.* Ein kleiner Vakuum-Umlaufverdampfer. S. 613.

Pietsch, R. Fällungsreaktionen mit 2,3- und 3,4-Dimethylphenylarsinsäure. S. 705.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Mono- und Diphenylarsinsäure. S. 161.

Pietsch, R. Metallfällungen mit Naphthylarsinsäure. S. 699.

Pietsch, R., siehe *Musil, A.* S. 796.

Pillat, A., Trichtel, F., und *Oberhummer, M.* Vergleichende mikrochemische Untersuchungen des Jodgehaltes von Serum und Tränenflüssigkeit. S. 520.

Poe, C. F., siehe *Shell, J. W.* S. 145, 501.

Pohl, F. A., und *Kokes, K.* Die mikromaßanalytische und polarographische Bestimmung von Thalliumspuren. S. 318.

Pokorný, J., siehe *Sekera, A.* S. 103.

Polansky, O., siehe *Kainz, G.* S. 241.

Pungor, E., siehe *Schulek, E.* S. 85.

Pungor, E., und *Zapp, E. É.* Flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen Barium in bariumsulfathältigem Material. S. 150.

Reimers, H., siehe *Gagliardi, E.* S. 784.

Roth, H., und *Beck, W.* Bestimmung der Dithiocarbamat- und Thiuramdisulfidgruppe. S. 844.

Roth, H., und *Schuster, Ph.* Bestimmung der Peroxydgruppe (aktiver Sauerstoff). S. 840.

Roth, H., und *Schuster, Ph.* Bestimmung von Säureamiden. S. 837.

Sadek, F., siehe *Flaschka, H.* S. 1.

Sarma, P. L., siehe *West, Ph. W.* S. 506.

Scheibl, Fr., und *Stöhr, R.* Beitrag zum Nachweis von E 605 in biologischem Material. S. 306.

Schinzel, E., siehe *Kainz, G.* S. 241.

Schneider, H. E., siehe *Benedetti-Pichler, A. A.* S. 567.

Schöniger, W. Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwaage. S. 545.

Schulek, E., Pungor, E., und *Trompler, J.* Neue Wege in der Gasanalyse. III. S. 85.

Schuster, Ph., siehe *Roth, H.* S. 837, 840.

Schwarz-Bergkampf, E., siehe *Gamsjäger, H.* S. 607.

Sekera, A., und *Pokorný, J.* Anwendung der Koflerschen Mikromethoden in der Arzneimittelanalyse. III. S. 103.

Senise, P. Spot Test for Sulfites Based on the Induced Oxidation of Cobalt-Azide Solutions. S. 640.

Shell, J. W., Poe, Ch. F., and *Witt, N. F.* Optical Crystallographic Properties of Some Chemotherapeutic Compounds Used in Tuberculosis. S. 501.

Shell, J. W., Witt, N. F., and *Poe, C. F.* Optical Crystallographic Properties of Some Sulfonamides and Their Diliturates. S. 145.

Shigemoto, M., siehe *Fukushima, S.* S. 35.

Sozzi, J. A., siehe *Niederl, J. B.* S. 496.
Spitzy, H., Magee, R. J., and *Wilson, C. L.* The Reduction and Determination of Small Amounts of Rhenium-VII. S. 354.
Stark-Mayer, C., siehe *Feigl, F.* S. 341.
Stöhr, R., siehe *Scheibl, Fr.* S. 306.
Strauch, L., siehe *Dermelj, M.* S. 96.
Takahashi, K., siehe *Fukushima, S.* S. 183.
Takahashi, M., Kawane, M., and *Mitsui, T.* Determination of Oxygen in Titanium by the Micro-Bromination Method. S. 647.
Terasaka, S., siehe *Fukushima, S.* S. 183.
Thompson, Jean K., and *Wilson, C. L.* Chemical Analysis on the Microgram Scale. V. S. 334.
Tišler, M., siehe *Bratina, A.* S. 167.
Tomic, E., und *Khalifa, H.* Photometrische Bestimmung von Thorium mit Quercetin. S. 668.
Trichtel, F., siehe *Pillat, A.* S. 520.
Trompler, J., siehe *Schulek, E.* S. 85.
Unterzaucher, J. Über die jodometrische Mikro- und Ultramikro-C-H-Bestimmung. Die Bestimmung des Verhältnisses C : H ohne Wägung. S. 448.
Vogel, J., siehe *Wenger, P. E.* S. 405.
Wagner, H. Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. S. 19.
Weiser, M., und *Zacherl, M. K.* Über den Nachweis und die Bestimmung von Pervitin. S. 577.
Weisz, H., siehe *Ballczo, H.* S. 751.
Weisz, H., siehe *Knödel, W.* S. 417.
Wenger, P. E., Monnier, D., et *Vogel, J.* Etude du microdosage de la tyrosine. S. 405.
Wessely, F., siehe *Kainz, G.* S. 241.
West, Ph. W., and *Sarma, P. L.* A Spot Test for Nitrates. S. 506.
Westland, A. D., and *Beamish, F. E.* The Separation and Determination of the Platinum Metals on a Microscale. S. 625.
Wiesenberger, E. Versuche zur Ausführung elektronenmikroskopisch auswertbarer Reaktionen. S. 527.
Wilson, C. L., siehe *Spitzy, H. S.* S. 354.
Wilson, C. L., siehe *Thompson, Jean K.* S. 334.
Winsauer, K. Zur papierchromatographischen Bestimmung von Hydroxystearinsäuren. S. 480.
Witt, N. F., siehe *Shell, J. W.* S. 145, 501.
Yanowski, L. K., siehe *Payton, Patricia L.* S. 378.
Zacherl, M. K., siehe *Weiser, M.* S. 577.
Zaky, M. R., siehe *Korkisch, J.* S. 485.
Zapp, E. É., siehe *Pungor, E.* S. 150.
Zechner, S. Tüpfelreaktion auf Phosphor. S. 159.
Ziegler, M., Glemser, O., und *Petri, N.* Die photometrische Mikrobestimmung des Eisens mit Ferron und Tributylammoniumsalz. S. 215.
Zymaris, M. C., siehe *Cheronis, N. D.* S. 769.

National Research Centre, Dokki-Cairo, Ägypten

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. XVI

Metallbestimmungen im Ultramikrobereich

Von

H. Flaschka und **F. Sadek**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1956)

Schon bei der Einführung der komplexometrischen Titrationsmethoden unter Verwendung von Metallindikatoren durch *Schwarzenbach*[1] war in den ersten praktischen Arbeitsvorschriften betont worden[2], daß die Bestimmungen in stark verdünnten Lösungen am besten gelingen. Dies wird einmal ermöglicht durch die beträchtliche Stabilität der Metallkomplexonate, zum anderen durch die manchmal extrem hohe Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Metall und Indikator. So z. B. spricht Eriochromschwarz T noch deutlich auf Magnesium in einer Konzentration von 10^{-6} bis 10^{-7} mol/l an[3]. Spektralphotometrische Messungen am Kupfer-PAN-Komplex[4] zeigten, daß seine Absorption etwa um 30% stärker ist, als die des Kupfer-Diäthyldithiocarbamates. Viele Metallindikatoren, wie z. B. Eriochromschwarz T[5], PAN[6] oder Brenzcatechinviolett[7,8] sind daher sehr bald auch als kolorimetrische Reagenzien eingesetzt worden. Anderseits haben sich Substanzen, die als kolorimetrische Reagenzien verwendet wurden, als Metallindikatoren bewährt, wie etwa Alizarin S[9] oder Zincon[10].

Die Möglichkeiten, komplexometrische Verfahren zur Bestimmung von Metallen in sehr kleinen Mengen oder hohen Verdünnungen zu verwenden, sind daher schon recht früh erkannt worden und viele Publikationen enthalten Beleganalysen bis in Bereiche unter 100 μg, was je nach Äquivalentgewicht des betreffenden Metalles wenigen Zehnteln oder Hundertsteln von Millilitern 0,001-m Lösungen entspricht.

In der ersten systematischen Untersuchung über Mikrotitrationen mit EDTA sind die von *Flaschka*[11] erreichten untersten Werte bei diversen Metallen im Bereiche von 30 bis 40 μg. *Malat* und Mitarbeiter bestimmen

noch 59 μg Kobalt[12] oder 63 μg Kupfer[13]. *Wünsch* erfaßt unschwer 85 μg Scandium[14]. *Flaschka* und Mitarbeiter konnten Mangan herab bis zu 17 μg titrieren[15] und teilten untere Werte für Indium von 100 μg[16] oder z. B. für Natrium von 22,6 μg[17] mit. *Lacourt* titriert 13 μg Kobalt am chromatographischen Fleck[18]. *Ballczo* bestimmt Barium herab bis zu 50 μg mit weniger als 4% Fehler[19]. Alle diese Verfahren benutzen visuelle Indikation, wobei die Genauigkeit in der Ordnung von Mikrogrammen oder meist Bruchteilen davon liegt.

Obwohl das Arbeiten mit Murexid als Indikator bei der Calciumbestimmung keineswegs als ideal gelten kann, wurde gerade diese Methode bei der Mikroanalyse von Serum vielfach mit durchaus befriedigenden Resultaten verwendet. Setzt man für den Ultramikrobereich als obere Grenze 10 μg *(Wilson*[20]*)* fest, so sind diese Serumanalysen Ultramikrobestimmungen, entspricht doch eine Calciummenge in 0,05 ml Serum von 10 mg% derartigen Gehalten. Befriedigend arbeitende Verfahren mit solchen Serummengen sind z. B. von *Sobel*[21] oder *Kacl*[22] ausgearbeitet worden. *Van Asperen*[23] führt Calciumbestimmungen in 5 bis 10 μl Insektenlymphe (etwa 15 bis 20 mg% Ca) mit einer Standardabweichung von nur etwa $\pm$ 10% durch.

Mit der Bestimmung extrem kleiner Mengen von Calcium, Magnesium und Zink hat sich erstmals *Debney*[24] befaßt. Unter den von ihm gewählten Bedingungen läßt sich Zink herab bis zu 1,5 μg auf $\pm$ 0,5 μg genau titrieren; die entsprechenden Zahlen für Magnesium sind 12 $\pm$ 4 μg und für Calcium 10 $\pm$ 4 μg. Über besondere Maßnahmen hinsichtlich Reinigung der Reagenzien und Beschaffenheit der verwendeten Geräte sind keine Angaben gemacht.

Setzt man zur Festlegung des Endpunktes physikalische Methoden ein, so lassen sich ganz erstaunliche Ergebnisse erzielen. *Nickelly* und *Cooke*[25] bestimmen mittels amperometrischer Titration 0,02 μg Cadmium mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0001 μg. Durch Anwendung spektralphotometrischer Endpunktsanzeige läßt sich vielfach eine Steigerung der Genauigkeit gegenüber visueller Anzeige erzielen. *Chalmers*[26] bestimmt derart 20 bis 150 μg Calcium mit einem maximalen Fehler von $\pm$ 2 μg. Die Vorteile spektralphotometrischer Indikation bei extrem verdünnten Lösungen sind frühzeitig von *Ringbom*[27] aufgezeigt worden, der sich neben anderen auch um die Aufklärung der theoretischen Grundlagen dieser Art der Endpunktsbestimmung sehr verdient gemacht hat. *Hara* und *West*[28] berichten über die Hochfrequenztitration von Thorium in einer molaren Konzentration von $^1/_{6000}$ mit absolut scharfem und eindeutig festgelegtem Bruch in der Kurve.

Alle diese Untersuchungen stellen aber keineswegs die Grenzen des Erreichbaren dar. Soweit es sich um Titrationen mit visueller Indikation handelt, wird über die Bestimmung einiger Metalle herab bis zu etwa

5 μl 0,001-m Lösung im Nachstehenden berichtet. Dies entspricht je nach Äquivalentgewicht des Metalles Gewichtsmengen von zum Teil weniger als 1 μg.

Es ist bemerkenswert, daß Schlüsse auf die zu erwartende Genauigkeit oder überhaupt Durchführbarkeit einer Ultramikrotitration, wie sie aus den Ergebnissen der Makro- oder Mikrobestimmung gezogen wurden, zwar manchmal zutrafen, in vielen Fällen sich aber als vollkommen falsch erwiesen. So z. B. ist die Nickeltitration in ammoniakalischem Medium mit Murexid als Indikator im Makromaßstab, aber auch mit 0,001-m Lösungen bei Verbrauchen von etwa 1 bis 5 ml durch einen äußerst brillanten Farbumschlag von gelb nach violett gekennzeichnet. Versucht man aber z. B. 5 μl 0,001-m Nickellösung unter den weiter unten näher beschriebenen Verhältnissen zu titrieren, so erfolgt der Farbumschlag so schleppend, daß eine Bestimmung unmöglich ist. Im Bereiche von 50 bis 100 μl erhält man brauchbare Resultate.

Einige Hundert Mikrogramm Kobalt lassen sich in schwach saurem Medium mit dem Indikatorsystem CuY + PAN ohneweiteres scharf titrieren[29]. 10 μl einer 0,001-m Kobaltlösung in einem Titrationsvolumen von etwa 1 ml ergeben nach PAN-Zugabe sehr bald teilweise eine irreversibel grün gefärbte Lösung und die Titration wird undurchführbar. Wie *Cheng* berichtet hat, wird Kobalt(II) in Gegenwart von PAN zu Kobalt(III) oxydiert[6], was besonders leicht in Anwesenheit organischer Solvenzien erfolgt. Der Kobalt(III)-PAN-Komplex ist stabiler als das Kobaltkomplexonat und der Indikator ist blockiert[4]. Natürlich muß man annehmen, daß eine zumindest teilweise Oxydation auch bei der Titration von Milligrammengen Kobalt erfolgt. Die hierbei der Bestimmung entzogene Kobaltmenge und der Teil des Indikators, der blockiert ist, fällt dabei kaum ins Gewicht, entspricht aber im Ultramikrobereiche vielleicht 50 oder mehr Prozent der überhaupt vorliegenden Menge.

Durch Zugabe von Ascorbinsäure läßt sich diese Oxydation verhindern. Während bei Mikrobestimmungen die Endpunktsreaktion durch Ascorbinsäure in keiner Weise gestört wird[29], ist bei der Ultramikromethode kein brauchbarer Umschlag zu erzielen, da offenbar genügend Kupfer reduziert wird, um die violette Farbe des den Endpunkt ermöglichenden Kupfer-PAN-Komplexes bis zur Unbrauchbarkeit auszubleichen.

Ähnliche Beobachtungen, wie bei den beiden hier mitgeteilten, besonders krassen Fällen, wurden auch anderwärts gemacht. Der verkleinernde Sprung um eine weitere Zehnerpotenz in Menge und Konzentration spielt hier eine erheblich bedeutendere Rolle als bei dem anstandslos vollziehbaren Übergang von Makro- zu Mikroverfahren. Voraussagen über die Durchführbarkeit einer Ultramikrotitration aus den Kenntnissen der Mikro- oder gar Makrobestimmung sind daher nur mit allen Vorbehalten zu machen und die Entscheidung muß hier mehr als sonst dem

Experiment überlassen werden. Im Falle einer erwiesenen Unmöglichkeit mit einem Indikator wird sich sicherlich eine andere Möglichkeit finden lassen, so daß wir der festen Überzeugung sind, daß sich Ultramikrobestimmungen für alle komplexometrisch überhaupt erfaßbaren Ionen erarbeiten lassen werden.

In der vorliegenden Arbeit sind nur einige ausgewählte komplexometrische Titrationen an reinen Lösungen behandelt, um über die prinzipiellen Möglichkeiten, die erreichbare Genauigkeit usw. etwas breitere Erfahrungen zu gewinnen. Für die praktische Anwendung wird hinsichtlich Maskierungen, Doppeltitrationen usw. noch einige Arbeit nötig sein. Im Falle einer Analyse von Einschlüssen in einem Mineral hat sich das Verfahren aber bereits bewährt, worüber in anderem Zusammenhang zu berichten sein wird.

Bemerkungen zur Arbeitsmethodik

Von größter Wichtigkeit ist bei den Ultramikrobestimmungen die Reinheit der Reagenzien und vor allem die Beschaffenheit der verwendeten Glasgeräte. Titriert man in einem Spitzröhrchen, das nicht wie unten angegeben mit Komplexon vorbehandelt wurde, so erhält man unweigerlich Überwerte, die 100% leicht übersteigen. In einem Falle hatte sich unter die Rührstäbchen aus Hartglas zufällig ein solches aus weichem Glas eingeschlichen. Obwohl zusammen mit jenen vorschriftsmäßig behandelt, wurde es sehr bald erkannt, da während seiner Verwendung die Titration immer wieder fortgesetzt werden mußte, da ständiges Nachröten des Eriochromschwarz T-Indikators dies erforderlich machte.

Auch einige andere Punkte sind beim Arbeiten zu beachten. So sollen z. B. die Stäbchen beim Rühren möglichst nicht an der Wand des Röhrchens kratzen. Hierdurch wird die durch die Komplexonbehandlung „entmetallisierte" Fläche beschädigt, „frisches" Glas tritt an die Oberfläche und sofort erfolgt Abgabe von Metallionen an die Lösung. Dies ist vor allem bei Titrationen in alkalischem Medium zu beachten, wobei die Erdalkalien mittitriert werden.

Gewöhnliches dest. Wasser ist fast in allen Fällen als unzulänglich anzusehen. Redestillation aus einer lange gebrauchten Hartglasapparatur oder noch besser Verwendung von Wasser, das in einer Austauschersäule demineralisiert wurde, ist unter allen Umständen anzuraten. Für die Aufbewahrung nicht nur der Komplexonmaßlösung, sondern auch aller anderen Standard- und Reagenslösungen kommt nur vorbehandeltes Jenaer oder Pyrexglas in Frage, besser aber noch ist es, sich aller Schwierigkeiten zu entledigen und Kunststoffbehälter in Gebrauch zu nehmen, deren Beschaffung ja keine Schwierigkeit mehr bedeutet. *Pregls* berühmtes Wort der „chemischen Asepsis" soll vollinhaltlich beherzigt werden.

Die Anwendung eines magnetischen Rührers empfehlen wir nur bei Titration im sauren Medium, wo durch Reibung am Boden die Freilegung einer an Erdalkalien reichen, „frischen" Glasfläche keine so große Rolle spielt. Bei Arbeiten im alkalischen Medium ist Magnetrührung nur anzuraten, wenn man das gläserne Rührstäbchen mit einem Stückchen dünnwandigen Kunststoffschlauches überzogen hat. Dieser soll möglichst streng sitzen und mit Siliconfett abgedichtet sein, um Verluste durch Eindiffundieren der Flüssigkeit in allfällige Hohlräume zu vermeiden. Silikonieren von Glasgefäßen kann übrigens nur empfohlen werden.

Die Erkennung der im Endpunkte oft recht kleinen Farbtondifferenzen erfordert einwandfreie Beleuchtungsverhältnisse und richtige Aufstellung der allfälligen Vergleichsprobe sowie ein farbtüchtiges Auge. Die hier zu beachtenden Regeln sind jedoch für jede Titration im Ultramikrobereich gültig und sind hinreichend bekannt, als daß Näheres darüber hier zu verlieren wäre.

Unter Beachtung des Gesagten erhält man Resultate von erstaunlicher Reproduzierbarkeit und Genauigkeit. Die Endpunkte lassen sich im allgemeinen besser als auf 1 μl festlegen, insbesondere wenn man Schwankungen durch „Pendeltitrationen", das heißt mehrfaches Einstellen mit zwei Maßlösungen und Mitteln der Ablesungen vermindert. So ergaben Titerbestimmungen an Metallösungen bei Vergleichen zwischen Makro- oder Mikro- und Ultramikroverfahren an Stammlösung bzw. Verdünnungen, Übereinstimmungen innerhalb eines Zehntelprozent und besser.

Spezielle Geräte

Wir verwendeten Mikrobüretten nach *Gorbach* der Fa. P. Haack, Wien, mit 200 μl Totalvolumen auf 20 cm Länge, mit Teilung in Mikroliter und Gummimembran mit unten gelegenem Handradantrieb; Spitzröhrchen von 3 bis 5 ml Fassungsraum und Rührstäbchen, beide aus Pyrexglas; Magnetrührer mit Heizplatte der Fa. Metrohm, Schweiz; Lustroidflaschen verschiedener Größen.

Reagenzien und Lösungen

Dest. Wasser wurde mit Hilfe einer Doppelkolonne von Zeocarb 225 und Deacidit FF demineralisiert. Es wurde ausschließlich solches Wasser verwendet.

Komplexonstandardlösung. 3,725 g Komplexon III, nach *Blaedel*[30] getrocknet, wurden zu 1 l gelöst. Diese Lösung ist 0,01000-m. Sofort nach Herstellung wurde die Lösung zur Aufbewahrung in eine Kunststoffflasche gebracht. Von dieser Stammlösung wurden nach Bedarf durch Verdünnen von 10,00 ml in einem 100-ml-Maßkolben 0,00100-m Lösungen bereitet. Der Kolben war mit Komplexon vorbehandelt und wurde nur

zur Bereitung dieser Lösungen verwendet. Sofort nach Herstellung der Lösung wurde diese in einer Kunststoffflasche aufbewahrt.

Die Metallsalzlösungen wurden durch Einwaage der ungefähr benötigten Salzmenge, etwa 0,01-m, hergestellt und gegen die Standardkomplexonlösung gestellt. Verdünnung 1 : 10 ergab dann 0,001-m Lösungen. Die verdünnten Lösungen wurden gegen 0,001-m Komplexon gestellt, und zwar mittels 10-ml-Büretten mit $^1/_{50}$-Teilung und mit 100 bis 200 μl aus Gorbach-Büretten. Die Titer stimmten stets sehr gut überein.

Eriochromschwarz T, 1 : 400 mit Natriumchlorid verrieben.

Murexid, 1 : 200 mit Natriumchlorid verrieben.

PAN, 0,01% in Alkohol.

Brenzcatechinviolett, 0,1% in Wasser.

Puffer p_H 10: 13,5 g Ammoniumchlorid und 88 ml konz. Ammoniak werden zu 250 ml gelöst. (In Kunststoffflasche aufbewahren!)

Puffer p_H 4,5: 27 g krist. Natriumchlorid werden in 800 ml Wasser gelöst und unter einem p_H-Meter mit Glaselektrode der p_H-Wert durch Zugabe von Essigsäure eingestellt. Dann wird auf 1 l aufgefüllt.

Vorbehandlung der Glasgeräte

Alle Glasgeräte wurden erst mit heißer verd. Salpetersäure behandelt und dann mit einer stark natronalkalischen, etwa 2% Komplexon enthaltenden Lösung gefüllt oder in eine solche eingelegt. Es wurde zum Sieden erhitzt und über Nacht stehen gelassen. Nach Abgießen der Reinigungsflüssigkeit wurde mit Austauscherwasser gründlich gespült.

Ein Teil der Spitzröhrchen und Rührstäbchen wurde mit einer etwa 1%igen Lösung von Silicon Stop-Cock Grease *(Dow Corning)* in Chloroform gespült, nach Abtropfen getrocknet und dadurch wasserabweisend gemacht.

Alle Büretten wurden in üblicher Weise mit Chromschwefelsäure gereinigt. Die Komplexonbürette wurde überdies mit etwa 2%iger Komplexonlösung, die Puffer vom p_H 10 enthielt, gefüllt und 48 Stunden stehen gelassen, während welcher Zeit die Lösung mehrmals gewechselt wurde. Diese Prozedur ist nach jeder Reinigung mit Chromschwefelsäure zu wiederholen! Die Spitzen der Büretten waren hauchfein mit Siliconfett überzogen, um das Abziehen von Tropfenbrüchen zu erleichtern.

Anordnung der Titrationseinrichtung

Die Spitzröhrchen wurden in gläsernen Halteringen auf weißen Papierunterlagen oder Porzellanplatten aufgestellt. Im Falle des Arbeitens mit Vergleichslösungen ist auf Identität der Beleuchtungsverhältnisse gut zu achten.

Bei Anwendung eines Magnetrührers unter gleichzeitiger Heizung wurden die Röhrchen in passende Löcher einer etwa 0,5 cm dicken

Asbestplatte placiert. Auf genügende Entfernung der Büretten von der Heizplatte ist zu achten! Die Zufuhr der Maßlösungen soll nur durch Abziehen der Tropfen mit einem Glasstäbchen erfolgen. Unter gar keinen Umständen dürfen Büretten des Gorbach-Types über dem Heiztisch aufgestellt werden. Die in den oberen Metallteilen enthaltenen Luftpolster führen durch Ausdehnung sofort zu Verschiebungen des Meniskus.

Der Blindwert und seine Ausschaltung

Wie schon eingangs erwähnt, spielt der Blindwert der Reagenzien eine ausschlaggebende Rolle. Nur Spuren z. B. von Magnesium, wie sie mit dem Puffer eingeschleppt werden können, vermögen Titerstellung und Resultat erheblich zu beeinflussen; entsprechen doch 0,024 μg Magnesium bereits 1 μl 0,001-m Komplexon! Es gibt verschiedene Möglichkeiten, den Blindwert auszuschalten oder rechnerisch zu berücksichtigen. Einige der wichtigsten seien kurz besprochen.

1. Man kann eine Blindtitration durchführen. Dies ist allerdings nur möglich, wenn der Blindwert besonders groß ist. Bei Verwendung reinster Reagenzien und richtig behandelter Geräte ist eine Verfärbung des Indikators in der Blindlösung zu schwach, um austitriert werden zu können.

2. Man führt die Haupttitration in definiertem Volumen mit genau bemessenen Reagensmengen durch. Anschließend gibt man in das gleiche Titrationsvolumen dieselben Reagensmengen und eine Menge an Metall, wie sie in der Haupttitration bestimmt wurde. Nun titriert man erneut und berechnet nach dieser Titration den Titer der Komplexonlösung. Der Blindwert ist nun im Faktor enthalten. Allerdings ist dann die Metallsalzlösung der Bezugsstandard und nicht die Komplexonlösung; ihr Metallgehalt muß in einer Weise bestimmt werden, die vom Blindwert der Reagenzien unabhängig ist, was manchmal nicht einfach ausführbar ist.

3. Man kann zwei oder mehr Titrationen durchführen, und zwar so, daß man kleine Mengen titriert und eine Bestimmung mit der Hälfte (oder einem anderen Bruchteil) der anderen durchgeführt wird. Rechnet man nun den Verbrauch einer Bestimmung auf den der anderen um, so ergibt sich eine Differenz, die dem Blindwert proportional ist. Die Titrationen müssen mehrmals durchgeführt und die Ergebnisse gemittelt werden, um von den zufälligen Schwankungen unabhängig zu werden.

4. Man kann den Blindwert für eine einzelne Bestimmung ausschalten, indem man Wasser und Reagenzien mischt und dann etwas von dem zu titrierenden Metall zusetzt. Nun titriert man exakt zum Endpunkt. Anschließend fügt man die Probe zu und titriert diese aus. Das Resultat ist in diesem Falle allerdings mit dem Fehler der „Vortitration" behaftet. Das Verfahren hat außerdem den Nachteil, daß nach Zugabe der Probe das Volumen unter Umständen zu groß wird.

5. Man titriert nacheinander gleiche, kleine Mengen des zu bestimmenden Metalls unter Zusatz der einfachen, doppelten, dreifachen usw. Reagensmengen. Die Differenzen zwischen den einzelnen Bestimmungen erlauben dann die Berechnung des Blindwertes. Auch diese Methode ist in der Anwendung beschränkt, da es nicht immer gestattet ist, die Reagensmengen so stark zu variieren, da die Bestimmung sonst undurchführbar werden kann.

6. Da es bei Ultramikrotitrationen aus den bereits erläuterten Gründen meist wünschenswert ist, Rücktitrationen oder Pendeltitrationen zu verwenden, wird man meist mit einer Metallsalz- *und* Komplexonlösung arbeiten. Eine Modifikation des in Punkt 3 erwähnten Verfahrens gestattet nun einfach, sowohl den Blindwert als auch den Titer der Metallsalzlösung zu bestimmen, wobei sich Unregelmäßigkeiten und aus der Reihe fallende Ergebnisse gut erkennen lassen. Am einfachsten ist es, das Verfahren an einem Beispiel zu erläutern.

Es soll der Titer einer Kupferlösung, wie sie für die Rücktitration gegen PAN verwendet wird, bestimmt und gleichzeitig der Blindwert der verwendeten Reagenzien ermittelt werden. Die Titration wurde so durchgeführt, daß zu etwa 1 ml Wasser die nötigen, gemessenen Reagensmengen zugesetzt wurden; nach Zugabe der ersten Portion Kupferlösung wurde titriert. Zur austitrierten Lösung kam die nächste Portion Kupferlösung und es wurde wieder titriert und so fort in einigermaßen gleichen, anfangs kleineren, später etwas größeren Schritten.

Tabelle 1. Blindwert- und Faktorbestimmung einer Kupferlösung

				µl Verbrauch an			
Cu	Diff.	Komplexon	Diff.	Faktor	Diff.	Faktor	Diff.
1	2	3	4	5	6	7	8
9,8		10,6		1,082	+ 0,056		
	10,5		10,4			0,9905	— 0,0014
20,3		21,0		1,034	+ 0,008		
	19,9		19,6			0,9850	— 0,0069
40,2		40,6		1,010	— 0,016		
	18,4		18,4			1,0000	+ 0,0081
58,6		59,0		1,007	— 0,019		
	20,9		22,1			1,0560	+ 0,0641
79,5		81,1		1,020	— 0,006		
	20,8		19,3			0,9280	— 0,0639
100,3		100,4		1,001	— 0,025		
		Mittel...		1,026		0,9919	

Die Resultate einer solchen Titration sind in Tabelle 1 niedergelegt. Spalte 1 und 3 zeigen die tatsächlich abgelesenen Verbrauche an Kupfer

und Komplexon. Spalte 5 enthält die aus diesen Daten berechneten Faktoren, deren Mittelwert und Spalte 6 die Abweichungen vom Mittel. Die berechneten Faktoren zeigen einen deutlichen Gang, was auf einen Blindwert hinweist. Theoretisch und in guter Annäherung auch in der Praxis muß sich der Wert des Faktors asymptotisch dem „wahren Werte" nähern, da sich ja bei größeren Kupfermengen der kleine Blindbetrag weniger auswirkt.

Berechnet man nun die Differenzen des Verbrauchs der beiden Lösungen, so müssen die danach erhaltenen Faktoren frei vom Blindwert sein, da dieser ja in der ersten Titration bereits „austitriert" wurde. Natürlich sind nunmehr die Faktoren durch die zufälligen Schwankungen der Einzeltitrationen stark beeinflußt, da es sich um die Quotienten relativ kleiner Zahlen handelt. Die Schwankungen in Prozenten ausgedrückt sind beträchtlich, aber sowohl positiv als auch negativ, und ein Gang ist nicht mehr vorhanden (Tabelle 1, Spalten 2, 4, 7 und 8).

Tabelle 2. Differenzverfahren zur Titer- und Blindwertbestimmung

Verbrauch — erster Wert				Verbrauch — zweiter Wert			
Cu	Kompl.	Faktor	Differenz	Cu	Komplexon	Faktor	Differenz
10,5	10,4	0,9905	+ 0,0001	19,9	19,6	0,9850	— 0,0050
30,4	30,0	0,9867	— 0,0037	38,3	38,0	0,9923	+ 0,0023
48,8	48,4	0,9918	+ 0,0014	59,2	60,1	0,9926	+ 0,0026
(69,7)	(70,5)	(1,0120)	(—)				
90,5	89,8	0,9925	+ 0,0021				
Mittelwert..		0,9904				0,9896	

Um diese starken Schwankungen zu eliminieren, verfährt man besser wie folgt. Man zieht sowohl vom Verbrauch an Kupfer als auch an Komplexon die Erstablesung ab. Man erhält dann die Zahlenreihe in der linken Hälfte der Tabelle 2. Die Schwankungen zeigen das typische Bild zufälliger Fehler und sind beträchtlich kleiner als beim obigen Differenzverfahren. Von großem Vorteil ist ferner, daß sich ein aus der Reihe fallender Wert ungleich klarer abzeichnet, wie ihn offenkundig die 5. Titration in Tabelle 1 darstellt. Berechnung des wahrscheinlichen Fehlers und Anwendung von *Chauvenards* Kriterium ergaben die mathematische Berechtigung für die Streichung dieses Resultates. Der Mittelwert ist in Tabelle 2 ohne diese Titration berechnet. In Tabelle 1 ist beim Differenzverfahren die Streichung nicht durchgeführt, da sich die Abweichung nicht so klar abzeichnet und überdies durch Beeinflussung der nachfolgenden Differenz ausgeglichen wird.

Nun kann natürlich nicht ohneweiteres entschieden werden, ob nicht gerade das Ergebnis der ersten Titration auch herausfällt. Wir ziehen

daher von der ganzen Reihe die Ablesungen der zweiten Titration ab und berechnen Faktor und Abweichungen, was zu den Angaben in der rechten Hälfte der Tabelle 2 führt. Dieser Mittelwert stimmt mit dem zuerst gewonnenen ausgezeichnet überein. (Übrigens ist auch die Übereinstimmung mit dem Faktor, der aus den Schrittdifferenzen gewonnen wurde, sehr gut, nur sind dort die Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittel unangenehm groß.) Die Wahrscheinlichkeit, daß die Erstablesungen korrekt sind, steigt damit an.

Tabelle 3. Berechnung des Blindwertes

Verbrauch in μl		Blindwert-Differenz
Cu korrigiert	Komplexon	
9,7	10,6	0,9
20,2	21,0	0,8
40,0	40,6	0,6
58,3	59,0	0,7
(79,1)	(81,1)	(2,0)
99,7	100,4	0,7
Blindwertmittel...		$0{,}7_4$

Korrigiert man nun die Verbrauche für die Kupferlösung durch Multiplikation mit dem gefundenen Faktor, so erhält man die Zahlen der Tabelle 3. Die Differenzen gegen die Komplexonlösung stellen den Blindwert dar. Unter Streichung des herausfallenden Wertes ergibt sich ein Blindwert von 0,74.

Dieser Wert ist mit dem Fehler der ersten Titration behaftet, der jedoch, wie durch die Kontrolle mittels der zweiten Titration erwiesen, nicht sehr groß sein dürfte. Natürlich soll eine solche Berechnung aus mehreren Reihen vorgenommen werden, wobei es sich empfiehlt, die ersten Schritte klein zu halten (5 bis 10 μl) und erst beim dritten oder vierten Schritt auf 20 μl zu gehen. In unserem Falle war das Mittel des Blindwertes aus fünf Titrationsreihen 0,93 μl in guter Übereinstimmung mit dem obigen Einzelwert.

Damit war der korrekte Titer der Kupferlösung ermittelt und für den *einen* Ansatz von Reagenzien auch der Blindwert als handhabbare Rechengröße gegeben. Voraussetzung für die Verwendung des ermittelten Wertes für die Dauer des Gebrauches dieses speziellen Reagenzienansatzes ist natürlich, daß während der Lagerung keine Änderungen auftreten (Kunststoffflaschen! Glasfehler!).

Ergebnisse bei der Tritration einiger Metalle

Eriochromschwarz T als Indikator

Magnesium

Der Blindwert wurde bei diesen Experimenten wie folgt ausgeschaltet. 2 ml Wasser wurden mit 5 Tropfen Puffer ($p_H = 10$) und etwas Eriochromschwarz T versetzt und gut durchgemischt. Dann wurde etwas Magnesiumlösung zugesetzt und mit Komplexon auf einen bestimmten, in jedem Versuch beliebig gewählten Blauton titriert. Der Farbumschlag geht

bei Magnesium über eine Reihe von Stufen: rot — weinrot — rotviolett — blauviolett — rotstichig blau — kornblumenblau — grünstichig blau. Der letzte Farbton erscheint bei einem kleinen Überschuß von Komplexon (vgl. hierzu *Schwarzenbach*[31]).

Irgend ein Farbton, rotstichig-blau oder kornblumenblau, ist geeignet. Nun wurde ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit in ein zweites Spitzröhrchen gebracht, um als Vergleichslösung zu dienen und beide Röhrchen auf etwa 60° erwärmt. Aus einer Gorbach-Bürette wurden in eines der Röhrchen verschiedene Mengen 0,001-m Magnesiumlösung gebracht und mit Komplexon titriert, bis die Vergleichsfarbe erreicht war. Die Titerstellung erfolgte mit etwa 150 μl. Der Titer stimmte mit dem aus der Verdünnung berechneten gut überein.

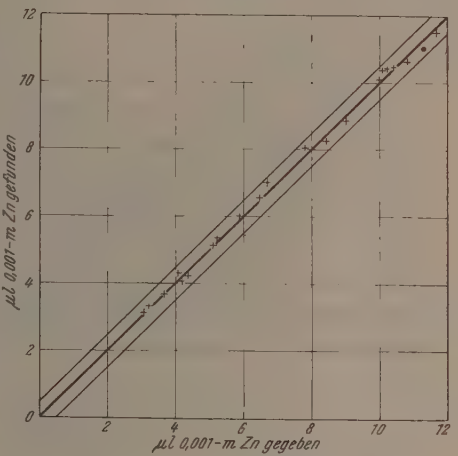


Abb. 1. Titration von Magnesium. Indikator: Erio T

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Die stark ausgezogene Diagonale entspricht der theoretischen Lage der Meßpunkte. Die Begrenzungslinien, entsprechend einer Abweichung von $\pm$ 0,5 μl. sind eingezeichnet. Wie man sieht, liegen die experimentell ermittelten Werte sehr gut. Die Gewichtsmengen titrierten Magnesiums sind sehr gering, entspricht doch 1 μl 0,001-m Komplexonlösung nur 0,024 μg Mg. Der Tropfenfehler kann verkleinert werden, indem man nach Einstellen des Endpunktes mit etwas Magnesiumlösung auf rot und mit Komplexon erneut bis zum Endpunkt titriert. Dies wird einigemale wiederholt und zur Berechnung das Mittel der Ablesungen an den beiden Büretten genommen. Viel schärfer noch werden die Endpunkte bei der „Pendeltitration", wenn man zur Rücktitration an Stelle der Magnesiumlösung eine Manganlösung verwendet[32].

Ein großer Teil der in Abb. 1 wiedergegebenen Resultate wurde hier wie auch in späteren Titrationen an Lösungen gewonnen, deren Gehalt dem Analysierenden unbekannt war.

Calcium

Die Bestimmung von Calcium in Gegenwart von etwas Magnesiumkomplexonat verläuft der eben beschriebenen Magnesiumtitration völlig

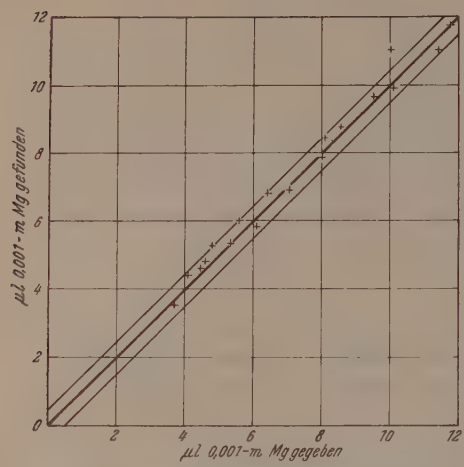


Abb. 2. Titration von Zink, Indikator: Erio T

analog[1]. Grenzen und Genauigkeit sind daher die gleichen, so daß eine gesonderte Anführung von Belegen unnötig ist.

Mangan

Der Endpunkt bei der Mangantitration ist wesentlich schärfer als bei Magnesium, da er durch den grünstichig-blauen Ton gekennzeichnet ist. Der Blindwert wurde durch eine Vortitration ausgeschaltet. Eine Vergleichslösung ist nicht unbedingt nötig, da 1 µl 0,001-m Mangansalzlösung bereits eindeutigen Umschlag nach rot ergibt. Der Titrationslösung ist zur Unterbindung von Oxydation ein Kriställchen Ascorbinsäure zuzusetzen[15]. Die Resultate liegen etwa gleich, wie unten für Zink mitgeteilt.

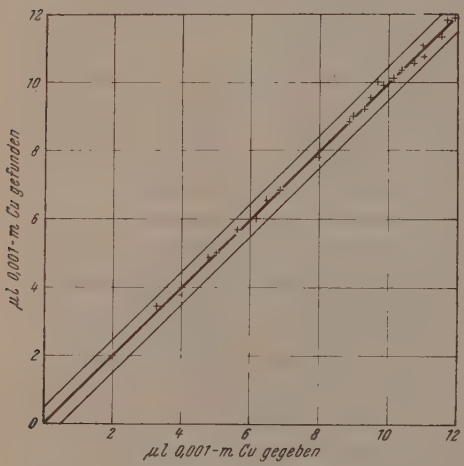


Abb. 3. Titration von Kupfer, Indikator: PAN

Zink (Cadmium)

Die Zinkbestimmung ist unter allen mit Eriochromschwarz T titrierbaren Metallen wohl die einfachste, da der Umschlag von rot nach grünstichig-blau außerordentlich scharf erfolgt. Die Ausschaltung des Blindwertes wurde sowohl durch Vortitration als auch rechnerisch durchgeführt und ergab übereinstimmende Ergebnisse. Cadmium verhält sich analog. Resultate zeigt die graphische Darstellung in Abb. 2.

PAN als Indikator

Kupfer

Die in der Siedehitze bei p_H etwa 4 bis 5 durchgeführte Kupfer-

bestimmung gibt vorzügliche Resultate. Man versetzt die Probelösung mit 3 bis 4 Tropfen Puffer und 1 bis 2 Tropfen Indikatorlösung. Der Blindwert ist meist so gering, daß man gegen eine die gleichen Reagensmengen enthaltende Blindlösung als Vergleichsprobe titrieren kann. Arbeitet man ohne Vergleichslösung, so titriert man auf Umschlag nach rein zitronengelb. In diesem Falle empfiehlt sich eine Kontrolle auf

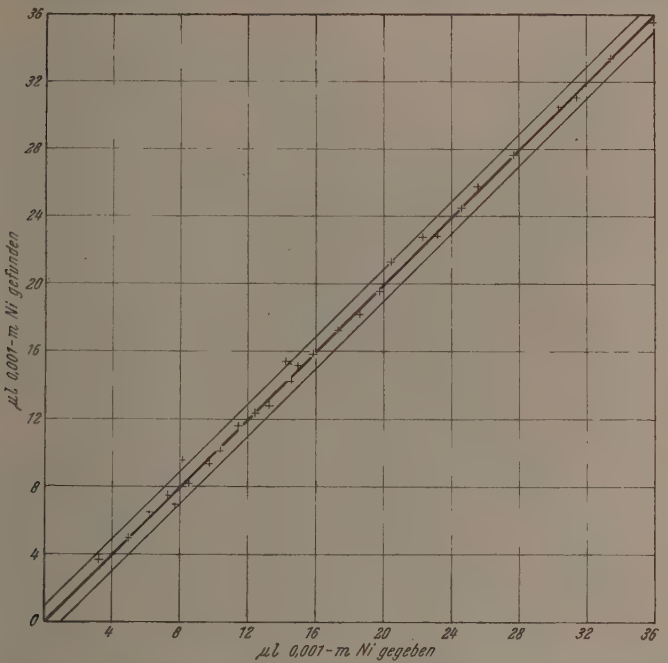


Abb. 4. Titration von Nickel, Indirekt. Überschüssiges Komplexion mit Cu zurück. Indikator: PAN

einen allfälligen Blindwert. Die Reaktion zwischen Kupfer-PAN-Komplex und Komplexon ist auch in heißer Lösung langsam, so daß man gut tut, nach jeder Komplexonzugabe etwa 5 bis 10 Sekunden zu warten. Pendeltitration mit einer Kupferlösung ist anzuraten. Resultate an reinen Kupferlösungen sind in Abb. 3 dargestellt. Die mit PAN in heißer Lösung durchgeführten Titrationen erfolgten unter Magnetrührung.

Nickel

Wie schon einleitend erwähnt, läßt sich Nickel gegen Murexid nicht titrieren. Die direkte Bestimmung gegen PAN ist ebenfalls unmöglich, da der sehr stabile Nickel-PAN-Komplex äußerst träge reagiert und

es bei höheren Nickelgehalten überdies unter Umständen zur Abscheidung eines feinen Niederschlages kommen kann. Ausgezeichnet gelingt jedoch die Nickelbestimmung unter Anwendung der Rücktitration mit Kupfer. Man setzt zur Probelösung Puffer und einen gemessenen Überschuß von Komplexon, fügt Indikator zu und erhitzt. Nun titriert man mit Kupferlösung auf violett und anschließend mit Komplexon auf gelb. Erneuter Kupferzusatz und Titration auf gelb, einigemale wiederholt, gibt mehrere

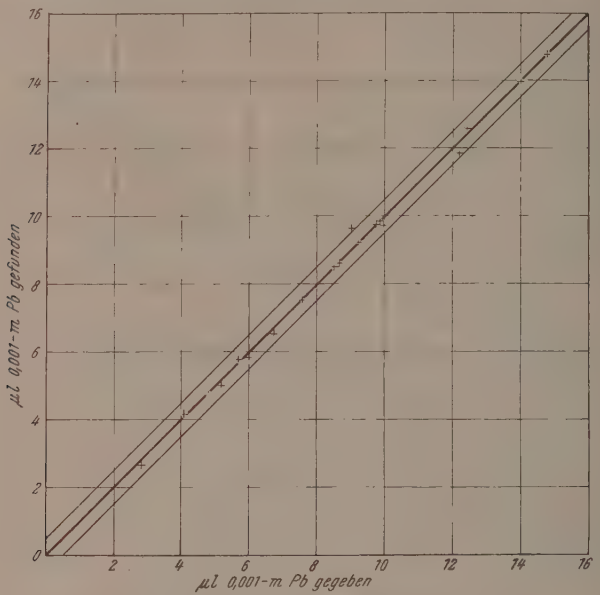


Abb. 5. Titration von Blei, Indikator: CuY + PAN

Ablesungen an beiden Büretten, die gemittelt werden und als Rechengrundlage dienen. Der Vorgang ist prinzipiell genau derselbe, wie bei Kupfer beschrieben, so daß alles dort Gesagte hier sinngemäß anzuwenden ist. Resultate erscheinen in Abb. 4 graphisch dargestellt.

Blei

Das Verfahren der Rücktitration, wie eben für Nickel beschrieben, läßt sich ohne Änderung auch für Blei verwenden. Die Resultate liegen (Abb. 5) sogar noch etwas besser, was im Hinblick auf das hohe Atomgewicht von Blei gewichtsmäßig nur vorteilhaft ist.

Eisen

Die Schwierigkeiten, Eisen mit den üblichen, bei der Makrotitration verwendeten komplexometrischen Indikatoren (Tiron, Sulfosalicylsäure,

Salicylsäure, Thiocyanat) im Mikromaßstab zu titrieren, wurden bereits früher beschrieben[11]. Die Übertragung dieser Verfahren in den Ultramikrobereich schien ziemlich hoffnungslos, was auch durch das Experiment erwiesen wurde. Ausgezeichnet läßt sich jedoch Eisen durch Rücktitration gegen PAN bestimmen. Das Verfahren ist analog dem bei Nickel beschriebenen und auch die Schwankungen sind die gleichen wie dort.

Zink

Auch Zink läßt sich nach diesem Verfahren der Rücktitration gegen PAN als Indikator titrieren. während die direkte Bestimmung keinen guten Umschlag ergibt. Wenngleich man bei sehr kleinen Mengen zur Steigerung der Genauigkeit besser stets mit zwei Maßlösungen und der „Pendeltitration" arbeiten wird, war doch interessant, wie die Resultate liegen, wenn man mit dem Indikatorsystem Kupferkomplexonat-PAN direkt titriert[29]. Der direkt erreichte Endpunkt gibt dann Werte, die genau so liegen, wie bei der direkten Titration von Kupfer. Man setzt außer den sonst benötigten Reagenzien noch 1 bis 2 Tropfen 0,05-m Kupferkomplexonatlösung (Herstellung s. *Flaschka*[29]) zu und verfährt, wie unter Kupfer in diesem Abschnitte beschrieben.

Brenzcatechinviolett als Indikator

Wismut

Die Titration erfolgt in salpetersaurem Medium bei p_H zirka 2. Ein Blindwert ist praktisch kaum zu beobachten, da in diesem p_H-Bereich einmal der Indikator äußerst selektiv ist und anderseits nur wenige Metalle mit Komplexon reagieren. Die Titration gelingt auch ohne Vergleichslösung bei einem Umschlag von blau über einen roten Zwischenton nach zitronengelb ausgezeichnet. Tabelle 4 zeigt einige Resultate. Besonders scharf wird von manchen Beobachtern der Endpunkt empfunden, wenn man ihn durch Schaffung eines Farbhintergrundes nach violett zu grün verändert. Dies kann leicht durch Zugabe von 1 bis 2 Tropfen einer 0,002%igen wäßrigen Lösung von Methylenblau erfolgen. Gewichtsmäßig sind beim Wismut wegen seines hohen Atomgewichtes die Schwankungen natürlich größer, entspricht doch 1 μl 0,001-m Komplexonlösung 0,209 μg Bi. In Molaritäten ausgedrückt sind die Resultate aber denen der anderen Titrationen durchaus gleichwertig.

Thorium

Makro- und Mikrotitrationen von Thorium gegen Brenzcatechin in saurem Medium verlaufen gut, wenngleich der Farbumschlag von rot nach gelb nicht so scharf ist wie bei Wismut. Im Ultramikrobereich macht sich dieser Übelstand wesentlich stärker bemerkbar. Trotz An-

wendung von Vergleichslösungen streuen die Ergebnisse erheblich mehr als bei den anderen Bestimmungen, wie aus Abb. 6 zu entnehmen ist. Ein großer Teil der Punkte liegt außerhalb der eingezeichneten Grenzen von $\pm 0{,}5\,\mu g$, was wegen des hohen Atomgewichtes von Thorium bei Mengenberechnungen stark fühlbar wird. Durch Pendeltitrationen läßt sich jedoch der Streubereich einengen; die Abb. 6 enthält nur direkte Endpunkte.

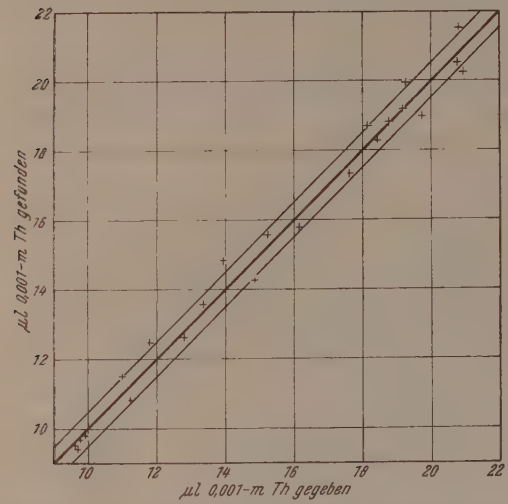


Abb. 6. Titration von Thorium, Indikator: Brenzcatechinviolett

Sowohl für Wismut als auch für Thorium gilt, daß der p_H-Wert einigermaßen genau eingestellt werden muß (vgl. die Vorschriften für Makro- und Mikrobestimmung). Änderungen während des Versuches sind im Ultramikrobereich jedoch nicht zu befürchten, so daß die lästige Nachkontrolle wegfällt.

Tabelle 4. Titrationen von Wismut gegen Brenzcatechinviolett

µl 0,001-m Bi-Lösung		
gegeben	gefunden	Differenz
4,7	4,8	+ 0,1
5,1	5,3	+ 0,2
	5,0	− 0,1
5,2	5,4	+ 0,2
9,1	9,1	0,0
10,1	10,4	+ 0,3
11,5	11,1	− 0,4
15,9	15,9	0,0
20,2	20,8	+ 0,6
33,8	33,6	− 0,2
50,3	49,8	− 0,5
99,7	99,9	+ 0,2

Diskussion der Resultate

In Tabellen, Text und graphischen Darstellungen sind die Resultate für die drei der meistgebrauchten und vielseitig verwendbaren komplexometrischen Indikatoren mitgeteilt und man kann sehen, daß diese repräsentativen Beispiele durchaus zufriedenstellende Werte ergeben, soferne man nur die schon in der Einleitung behandelten Punkte größter Reinheit der Reagenzien und geeignete Ausschaltung des Blindwertes beherzigt. Mißachtung dessen und Vernachlässigung des Glasfehlers mag mit ein Grund sein für die auffallend hohen Streuungen bei

einigen in der Literatur mitgeteilten Titrationsergebnissen kleiner Metallmengen.

Das in unseren Experimenten ziemlich generell gewählte Titrationsvolum von 1 bis (maximal) 2 ml stellt noch recht grobe Bedingungen dar. Wir sind der Überzeugung, daß sich die visuell indizierten Titrationen noch in bedeutend niedrigere Regionen, etwa 1 μl und darunter an 0,001-m Lösung, werden verlegen lassen, soferne geeignete Apparaturen, wie Rehberg-Büretten oder ähnliche, feinere Geräte zur Anwendung gelangen. Komplexon ist ein sehr unselektives Reagens und die praktische Anwendbarkeit der hier studierten Möglichkeiten wird daher weniger durch die gegebene oder fehlende Durchführbarkeit der Titration selbst begrenzt sein, als vielmehr durch die Möglichkeit, an sich einwandfrei titrierbare Mengen irgendwie von Störelementen abzutrennen. Steigerung der Selektivität durch Anwendung von Maskierungsmitteln wird aber in vielen Fällen gut möglich sein. Schlüsse in dieser Hinsicht von den Makro- und Mikrobestimmungen her zu ziehen, erfordert die gleiche Skepsis, wie sie eingangs für die Titrationen selbst als wünschenswert bezeichnet wurde. Der Hauptpunkt ist, daß durch die oft in großem Überschuß benötigten Maskierungsmittel erhebliche Steigerungen der Blindwerte verursacht werden. Doch haben z. B. Doppelbestimmungen von Magnesium und Zink in einer Lösung unter selektiver Demaskierung des Zinkcyanides mit Formaldehyd durchaus ermutigende Resultate ergeben, wenngleich der enorme Erdalkaliblindwert der Formaldehydlösung anfänglich viel Kummer bereitete. Natürlich sind diese Schwierigkeiten kein Spezialfall bei komplexometrischen Titrationen, sondern eine normale Begleiterscheinung bei Spurenanalysen und Ultramikrobestimmungen. Im Bereiche komplexometrischer Titrationen hat man es möglicherweise sogar leichter als auf anderen Gebieten, weil hier über Störelemente und die Art der Störungen wesentlich präzisere Angaben, ja in vielen Fällen sogar Voraussagen gemacht werden können.

Zusammenfassung

Die Titration weniger Mikroliter 0,001-m Metallsalzlösungen in etwa 1 ml Titrationsvolumen wird beschrieben. Ausgewählte Beispiele von Metallbestimmungen mit den besten und universell verwendbaren komplexometrischen Indikatoren Eriochromschwarz T, PAN und Brenzcatechinviolett werden mitgeteilt. Im Durchschnitt läßt sich die Bestimmung besser als auf 1 μl 0,001-m Lösung ausführen. Die Titrationsbedingungen werden eingehend diskutiert und besonders auf die Wichtigkeit von Blindwert und Glasfehler hingewiesen.

Summary

The titration of a few microliters of 0.001 *M* metal salt solutions in approximately 1 ml titration volume is described. Selected examples of

determining metals with the best and universally applicable complexometric indicators: eriochrome black T, PAN, and pyrocatechin violet are given. On an average, the determination can be conducted better than within 1 μl of 0.001 M solution. The titration conditions are discussed in detail and special emphasis is laid on the importance of blank and glass error.

Résumé

Description du titrage de quelques microlitres de solutions 0,001 M de sels métalliques dans des volumes de titrage d'environ 1 ml. Communication d'exemples choisis de dosages de métaux à l'aide des meilleurs indicateurs complexométriques d'emploi universel, le noir Eriochrome T, le PAN et le Violet de pyrocatéchine. En moyenne il est possible d'effectuer le titrage sur moins d'un microlitre de solution 0,001 M. Les conditions de titrage sont discutées en détail et l'on insiste particulièrement sur l'importance de la correction d'essai à blanc et de l'erreur dûe au verre.

Literatur

[1] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Encke. 1955.

[2] Broschüre der Fa. B. Siegfried, Zofingen, Schweiz.

[3] *G. Schwarzenbach* und *W. Biedermann*, Helv. Chim. Acta **31**, 678 (1948).

[4] *H. Flaschka*, unveröffentlichte Untersuchungen.

[5] *W. Dirscherl* und *H. Breuer*, Mikrochem. **40**, 322 (1953).

[6] *K. L. Cheng* und *R. H Bray*, Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955).

[7] *H. Flaschka* und *M. Farah*, Z. analyt. Chem., im Druck.

[8] *V. Svach*, Z. analyt. Chem. **149**, 325, 414, 417 (1956).

[9] *H. Flaschka, K. ter Haar* und *J. Bazen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 345.

[10] *J. Kinnunen* und *B. Wennerstrand*, Chemist-Analyst **44**, 50 (1955).

[11] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

[12] *M. Malat, V. Suk* und *A. Jenickova*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **19**, 1156 (1954).

[13] *V. Suk, M. Malat* und *A. Jenickova*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 158 (1955).

[14] *W. Wünsch*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **20**, 1107 (1955).

[15] *H. Flaschka* und *A. Amin*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 414.

[16] *H. Flaschka* und *A. Amin*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 410.

[17] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 391 (1952).

[18] *A. Lacourt* und *P. Heyndryckx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 61.

[19] *H. Ballczo* und *G. Doppler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 403.

[20] *C. L. Wilson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 91.

[21] *A. Sobel* und *A. Hanock*, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **77**, 737 (1951).

[22] *K. Kacl, M. Ledvina* und *K. Bina*, Casopis Lekaruch Ceskych **94**, 629 (1954).

[23] *K. van Asperen* und *I. van Esch*, Nature **174**, 927 (1954).

[24] *E. W. Debney*, Nature **169**, 1104 (1952).

[25] *J. G. Nikelly* und *W. D. Cooke*, Analyt. Chemistry **28**, 243 (1956).

[26] *R. A. Chalmers*, Analyst **79**, 519 (1954).

[27] *A. Ringbom* und *P. Sandas*, Finska Kemistsamfundets Medd. **1953**, 13.

[28] *R. Hara* und *P. W. West*, Analyt. Chim. Acta **13**, 189 (1955).

[29] *H. Flaschka* und *H. Abdine*, Chemist-Analyst **45**, 58 (1956)

[30] *W. J. Blaedel* und *H. T. Knight*, Analyt. Chemistry **26**, 741 (1954).

[31] *W. Biedermann* und *G. Schwarzenbach*, Chimia **2**, 56 (1948).

[32] *J. Kinnunen* und *B. Wennerstrand*, Chemist-Analyst **44**, 33 (1955).

Mikroanalytisches Laboratorium der J. R. Geigy A. G., Basel, Schweiz

Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen

(Direkte Titration)

Von

H. Wagner

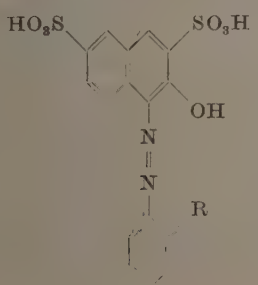
(Eingegangen am 30. Juni 1956)

Die direkte Titration der bei der Verbrennung organischer Substanzen entstehenden Schwefelsäure fand trotz zahlreicher Versuche bisher noch keine restlos befriedigende Lösung. *Fritz* und *Yamamura*[1] haben über eine Bestimmung von Sulfat in Wasser berichtet und diese mit einfachen Hilfsmitteln auszuführende Titrationsmethode ließ sich zweckmäßig für die Elementaranalyse verwerten.

Grundlagen

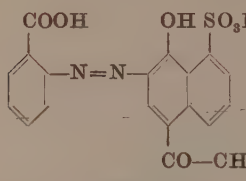
Die bei der Verbrennung entstandene Schwefelsäure wird unter Verwendung von Thorin als Indikator mit Bariumperchloratlösung titriert.

Thorin ist das Dinatriumsalz der 2(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphtyl-azo)-phenylarsonsäure und gibt mit Bariumionen einen rotgefärbten Komplex. Wir haben außer dem Thorin eine Anzahl ähnlich gebauter

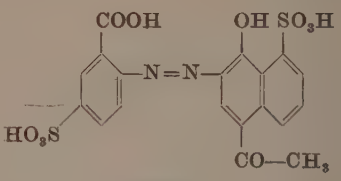


R = 1. $AsO(OH)_2$ = Thorin
2. H
3. OH
4. COOH = Eriochromrot PE
5. SO_3H

Farbstoffe untersucht, bei denen die —As—$O(OH)_2$-Gruppe durch —H, —OH, —COOH, —SO_3H ersetzt war, sowie die beiden Verbindungen 6 und 7*.



Verbindung 6



Verbindung 7

Unter den anschließend besprochenen Titrationsbedingungen verhalten sie sich dem Thorin ähnlich, besitzen jedoch eine mehr oder weniger starke, rote Eigenfärbung, weshalb sie sich nicht so gut eignen wie dieser Farbstoff, der die sulfathaltige Lösung rein gelb färbt. Am günstigsten liegen die Verhältnisse noch beim Eriochromrot PE und bei Verbindung 6 und 7, da diese die Lösung schwach rosa anfärben und am Endpunkt nach intensiv rot umschlagen.

Die Titration wird in hochprozentiger, nichtwäßriger Lösung ausgeführt. Methanol, Äthanol, Isopropanol und Aceton sind gleich gut anwendbar. Wir verwenden eine 80%ige Lösung von Isopropanol. Es wird mit einer 0,02-n oder 0,01-n, 80%igen isopropanolischen Bariumperchloratlösung, die mit Perchlorsäure auf ein p_H zwischen 2,5 und 4 eingestellt ist, titriert. Wenn man 1 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Thorinlösung zusetzt, ist der Endpunkt der Titration durch eine Farbänderung von gelb nach rosa gekennzeichnet. Durch Zufügen einer geringen Menge Methylenblau (1 Tropfen einer 0,0125%igen wäßrigen Lösung) kann der Farbumschlag von grün nach rosa verbessert werden. Die beiden Indikatoren sollten aber nicht als Mischung, sondern getrennt vorrätig gehalten werden, da sich die Mischung bereits einige Tage nach dem Herstellen zersetzt.

Reagenzien

0,02-n Bariumperchloratlösung: 3,3627 g $Ba(ClO_4)_2$ in 200 ml dest. Wasser lösen, mit Isopropanol nicht ganz auf 1000 ml auffüllen und mit einigen Tropfen Perchlorsäure auf ein p_H 2,5 bis 4 einstellen. Anschließend auf 1000 ml exakt auffüllen. Bariumperchlorat ist hygroskopisch, weshalb es zweckmäßig über einem Trockenmittel aufzubewahren ist und rasch eingewogen werden muß.

* Den Herren Dr. *G. Schetty* und Dr. *H. Ackermann* von unserer wissenschaftlichen Farbstoff-Abteilung sei auch an dieser Stelle für die Bereitstellung der Farbstoffe herzlichst gedankt.

Thorinindikator:* 0,2%ige wäßrige Lösung.
Methylenblau: 0,0125%ige wäßrige Lösung.
Wasserstoffperoxyd p. a.: zirka 5%ige Lösung.
Isopropanol: 8 Teile Isopropanol auf 2 Teile Wasser.

Ausführung der Bestimmung

Die Verbrennung erfolgt in einem mit Quarzwolle gefüllten Quarzverbrennungsrohr mit Schliffkern am Schnabelende. Seit Jahren verwenden wir bei der Halogen- und Schwefelbestimmung 300 mm lange Verbrennungsöfen (Temperatur zirka 900° C), da bei manchen Substanzen mit kürzeren Öfen unvollständige Verbrennung zu beobachten war. Das Absorptionsrohr ist aus Quarz und ist mit Glasperlen (Jenaer Geräteglas 20) gefüllt; es hat an beiden Enden Schliffhülsen. Der Einfachheit halber verwenden wir nicht mehr das früher beschriebene[2] Spiralrohr, sondern das Perlenrohr, da zirka 20 ml Lösungsmittel verwendet werden und somit quantitatives Ausspülen gewährleistet ist. Das Perlenrohr wird mit zirka 5%iger Wasserstoffperoxydlösung benetzt und die Schliffhülse vor dem Aufbringen auf das Verbrennungsrohr getrocknet. Um Kondensation von Schwefelsäure zu vermeiden, befindet sich die Schliffverbindung noch im großen Verbrennungsofen (weshalb auch das Absorptionsrohr aus Quarzglas angefertigt ist).

Die Verbrennung erfolgt automatisch im Sauerstoffstrom von 10 bis 15 ml/Minute und wird so geleitet, daß sie in längstens 15 Minuten beendet ist.

Das Absorptionsgefäß wird nach dem Abnehmen vom Verbrennungsrohr und Auskühlen des Schliffes mit zirka 20 ml 80%igem Isopropanol in den Titrierkolben ausgespült. Nach Zugabe je eines Tropfens Thorin- und Methylenblaulösung wird mit der Bariumperchloratlösung auf rosa Farbton titriert, wobei die letzten Tropfen langsam zuzufügen sind.

Bemerkungen

Fritz und *Yamamura* beschreiben ziemlich eingehend Störungen durch Kationen und Anionen. In unserem Falle der Verbrennung liegt nur Wasserstoff als Kation vor; Phosphat, Nitrat, Chlorid und Fluorid führen in größeren Mengen zu erhöhtem Verbrauch an Bariumperchloratlösung. Wir konnten an Hand von Testverbrennungen verschiedenster Substanzen in den in der Mikroanalyse üblichen Größenordnungen (und sogar darüber), bei phosphor-, halogen- und stickstoffhaltigen Substanzen, keine Störungen bemerken, jedoch ist anzunehmen, daß die Methode in dieser Form nicht für die Halbmikro- und Makrobestimmung anwendbar ist. Deshalb ist es auch zweckmäßig, nicht Platin als Katalysator zu verwenden, da dieses bekanntlich die Bildung von Stickoxyden begünstigt.

* Bezugsfirma: Hach Chemical Co., Ames, Iowa, USA.

Die Konzentration des Wasserstoffperoxydes für die Absorption soll zirka 5% oder geringer sein. Stärkere Lösungen — etwa 10 bis 15%ig — geben, offenbar infolge Bildung von Peroxydschwefelsäure, zu tiefe Werte.

Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode liegt darin, daß auch noch geringe Mengen Sulfat einen deutlichen Farbumschlag zeigen und daß Nichtvorhandensein von Sulfat einwandfrei feststellbar ist, weshalb das Verfahren besonders für Spurenbestimmungen erfolgreich herangezogen werden kann. Die Möglichkeit seiner Anwendung in der Ultramikroanalyse sollte überprüft werden.

Es wurden auch einige Testverbrennungen fester Substanzen nach der von *Schöniger*[3] vorgeschlagenen Methode ausgeführt. In den Aufschlußkolben werden 4 ml Wasser und einige Tropfen Perhydrol gegeben (da Alkaliionen bei der Titration stören, kann nicht Kali- oder Natronlauge vorgelegt werden) und verbrannt. Nach beendeter Absorption, die unter Schütteln innerhalb von 10 Minuten quantitativ stattfindet, werden Schliffstopfen, Platindraht und Kolbenrand mit zirka 16 ml 100%igem Isopropanol abgespült; anschließend wird in demselben Kolben nach Zufügen des Indikators titriert. Wir erhielten befriedigende Werte.

Am Rande mag noch erwähnt werden, daß wir in neuerer Zeit bei der *Chlor-* und *Brombestimmung*[2], die sich seit Jahren gut bewährt hat und die wir mit den gleichen apparativen Hilfsmitteln ausführen, das Absorptionsrohr ebenfalls mit 20 ml 80%iger Isopropanollösung ausspülen. Der Umschlag bei der Titration mit 0,01-n Silbernitratlösung und Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator wird in diesem Milieu äußerst scharf von gelb-grün fluoreszierend nach intensiv rosa und daher besser wahrnehmbar als in dem bisher angewandten Wasser-Aceton-Gemisch.

Die Dauer einer Analyse ist gegeben durch die für die Einwaage, die Titration und übrige Handhabung benötigte Zeit, in Serie also zirka 15 bis 20 Minuten. Die Genauigkeit der Bestimmung entspricht den Forderungen der Mikroanalyse.

Zusammenfassung

Es wird über eine Methode berichtet, den Schwefel in organischen Substanzen nach Verbrennung in Sauerstoff durch direkte Titration zu bestimmen. Die Schwefelsäure wird in 80%igem Isopropanol mit 0,02-n oder 0,01-n Bariumperchloratlösung unter Verwendung von Thorin-Methylenblau-Indikatormischung titriert.

Summary

A method is described for determining sulfur in organic materials by direct titration following combustion in oxygen. The sulfuric acid is titrated in 80% isopropanol with 0.02 or 0.01 *N* barium perchlorate in the presence of thorin-methylene blue indicator mixture.

Résumé

Description d'une méthode permettant le dosage du soufre dans les substances organiques par titrage direct après combustion dans l'oxygène. L'acide sulfurique est dosé à l'aide d'une solution 0,02 N ou 0,01 N de perchlorate de baryum dans l'isopropanol à 80% en présence de l'indicateur mixte thorine-bleu de méthylène.

Literatur

[1] *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955).
[2] *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).
[3] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 869.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern

Nephelometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium mit Natriumnaphthalhydroxamat

Von

G. Beck und W. Berli

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Juli 1956)

Die klassische Methode zur Bestimmung von Calcium beruht auf der Fällung mit Oxalat und auf der Titration der mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Oxalsäure. Da sie zeitraubend ist, ist sie heute nicht mehr allgemein üblich. An ihre Stelle sind komplexometrische Bestimmungen getreten[1,2]. Zur Bestimmung von Calcium im Serum benutzt man vielfach die Titration mit Komplexon III. Da es sich um keine Ionenreaktion handelt, erfolgt der Endumschlag nur schleppend innerhalb ungefähr einer Minute. Zudem ist der Übergang des Indikators von Rosa nach Violett nicht sehr scharf.

Es wurde schon früher gezeigt, daß Naphthalhydroxamat das Calcium rasch quantitativ und in leicht filtrierbarer Form als ziegelroten Niederschlag ausfällt[3]. Der Niederschlag enthält 8,6% Ca, was einem günstigen Umrechnungsfaktor entspricht. Wir haben nun versucht, das Calcium im Serum durch Fällen mit Naphthalhydroxamat nephelometrisch zu bestimmen. Dies schien uns deshalb günstig, weil die Serumproteine die Fähigkeit besitzen, feine Niederschläge einige Zeit in Suspension zu halten. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß das Magnesium in einer Konzentration, die der 10fachen Verdünnung des Serums entspricht, mit Naphthalhydroxamat keinen Niederschlag mehr bildet und nur das Calcium allein ausfällt. Dies entspricht einer Magnesiumkonzentration von 0,5 mg% Magnesium. Die Empfindlichkeit für Calcium dagegen ist 50mal größer. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,1 μg Ca/ml oder 0,01 mg%. Die beiden Verbindungen scheinen nicht isomorph zu sein, denn das Magnesiumsalz bildet einen hellgelben, flockigen, das Calciumsalz dagegen einen ziegelroten, mikrokristallinen Niederschlag.

Es scheint denn auch aus unseren Versuchen hervorzugehen, daß das Magnesium jedenfalls nicht in größerem Maße vom Calcium mitgerissen wird.

Zur Calciumbestimmung haben wir daher zu 0,5 ml Serum 4,5 ml einer 0,9%igen Natriumchloridlösung zugegeben, wobei die Serumproteine auf 0,6 bis 0,7% verdünnt werden, dann 1 ml einer 2%igen Natriumnaphthalhydroxamatlösung zugefügt und nach 3 Minuten im Photometer den Ausschlag gemessen. Das Photometer wurde vorher durch eine Lösung von 5 ml dest. Wasser und 2 ml Reagens auf Null gestellt. Es wurde ein Rotfilter Nr. 205, 610 mμ verwendet. Um die zeitliche Veränderung zu prüfen, die durch die langsame Sedimentation des Niederschlages eintreten kann, haben wir ein Serum mit 9,90 mg% Ca während längerer Zeit im Photometer stehengelassen und folgende Ausschläge gefunden: Nach 1 Minute 49,0 mA, nach 2 Minuten 49,5, nach 3 Minuten 49,5, nach 4 Minuten 48,50, nach 5 Minuten 48,0, nach 10 Minuten 46,0, nach 30 Minuten 46,0 mA. Daraus ist ersichtlich, daß man, um Vergleichswerte zu erhalten, stets nach einem bestimmten Zeitintervall vom Einfüllen des Reagens ab, den Galvanometerausschlag ablesen muß. Wir haben immer nach 3 Minuten abgelesen. Gleichzeitig wurde in Parallelbestimmungen das Calcium komplexometrisch gemessen, indem 2 ml Serum mit 100 ml Wasser und 0,4 ml 9-n NaOH versetzt wurden und nach Zugabe von 2 Tropfen einer 0,1%igen Murexidlösung mit einer 0,0195%igen Komplexonlösung bis zum Farbumschlag von rosa nach violett titriert wurde.

Die Werte haben wir in ein Koordinatensystem eingetragen, die komplexometrischen Resultate auf die Abszisse und die Galvanometerausschläge auf die Ordinate. Es zeigt sich, daß die Schnittpunkte der zusammengehörigen Werte mit kleiner Streuung auf einer Geraden liegen, wie aus Abb. 1 ersichtlich ist. Von den 24 Bestimmungen fällt das Serum mit 8,60 mg% Ca mit dem Galvanometerausschlag von 44,25 mA etwas stärker aus der Reihe (nach unserer Methode findet man 8,93 mg% Ca), wobei die Frage vorläufig noch offensteht, welcher Wert zuverlässiger ist.

Tabelle 1. Zusammenstellung der komplexometrisch und nephelometrisch bestimmten Ca-Werte

mg% Ca Kompl.	mA Nephel.	mg% Ca Kompl.	mA Nephel.	mg% Ca Kompl.	mA Nephel.	mg% Ca Kompl.	mA Nephel.
4,70	24,00	8,25	41,00	8,80	44,00	9,80	48,75
6,70	34,00	8,30	41,50	8,90	44,00	9,85	48,80
7,90	39,50	8,60	43,00	9,00	45,00	9,90	49,50
8,05	40,00	8,60	43,00	9,10	45,00	10,20	51,00
8,20	40,50	8,60	44,25	9,40	46,25		
8,20	40,75	8,75	43,50	9,45	46,00		
8,25	41,00	8,80	43,75	9,50	47,00		

Als Fixpunkte für die Gerade in Abb. 1 haben wir den ersten Wert mit 4,70 mg% und zugehörigen 24,00 mA und den höchsten Wert mit 10,20 mg% und zugehörigen 51,00 mA gewählt. Man kann deutlich sehen, wie die mittleren Werte um die Gerade streuen. Es wurde auch die Frage untersucht, welchen Einfluß die Proteinkonzentration auf die photometrische Messung ausübt, denn diese kann im Serum von 6 bis 7,5% schwanken, in pathologischen Fällen, wie Nephrosen, sogar auf 4% absinken. Zu diesem Zweck wurden drei Meßreihen mit 1%, 0,5% und 0,05% Protein als Schutzkolloid in reinen Calciumlösungen ausgeführt. In Tabelle 2 sind die entsprechenden Werte angeführt.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Trübung von der Proteinkonzentration

Albuminkonzentration 1%		Albuminkonzentration 0,5%		Albuminkonzentration 0,05%	
mg% Ca	mA	mg% Ca	mA	mg% Ca	mA
7	37,0	7,0	34,0	7	32,0
8	42,5	7,5	36,5	8	37,0
9	47,0	8,0	39,0	9	40,5
10	52,5	8,5	41,0	10	46,5
		9,0	43,5		
		10,0	49,0		

Wie daraus hervorgeht, sinkt die durch Calciumnaphthalhydroxamat hervorgerufene Trübung mit sinkender Proteinkonzentration etwas ab.

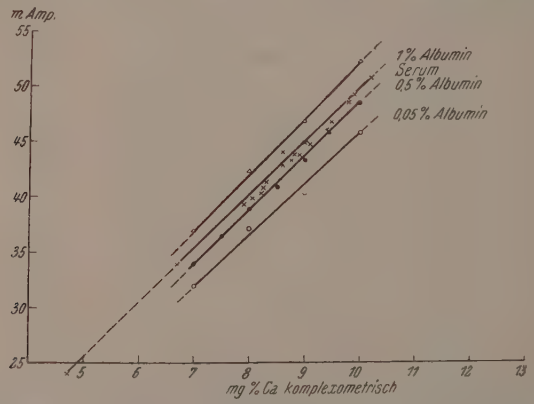


Abb. 1. Abhängigkeit des Photometerausschlages von der Calciummenge bei verschiedenen Proteinkonzentrationen

Aus Abb. 1 ist außerdem ersichtlich, daß die Trübungen im Serum zwischen den Proteinkonzentrationen 1 bis 0,5% liegen. Diese Konzentration entspricht dem 10fach verd. Serumproteingehalt. Es folgt aus

diesen Reihen, daß der Calciumnaphthalhydroxamatniederschlag um so feiner ausfällt und damit die Extinktion um so größer wird, je höher die Proteinkonzentration liegt. Wie man jedoch aus Tabelle 1 ersieht, sind diese Schwankungen nicht erheblich. Um die Frage zu prüfen, wieweit Magnesium neben Calcium bestimmt werden könne, haben wir folgende Kontrollversuche ausgeführt: Es wurden in einem ersten Versuch, um ungefähr dieselben Verhältnisse, wie sie im Serum herrschen, zu erhalten, 2,5 ml einer 40 mg%igen Ca-Lösung mit 4 ml einer 10 mg%igen Mg-Lösung vermischt und mit 3,5 ml Wasser auf 10 ml verdünnt. In einem zweiten Versuch wurden 2,5 ml Ca-Lösung mit 7,5 ml Wasser auf 10 ml verdünnt und beide mit Na-Naphthalhydroxamat gefällt, beide Niederschläge einmal mit 1 ml Wasser ausgewaschen und mit 5 ml einer 1%igen Ammoniumkomplexonatlösung kurz behandelt. Dabei zeigte sich, daß bei der reinen Calciumlösung nur Spuren Calcium gelöst werden, da die Lösung sich nur ganz schwach gelblich färbte. Beim ersten Versuch dagegen wurde die Lösung tief gelb, da das Magnesiumnaphthalhydroxamat in Magnesiumkomplexonat und lösliches, gelbes Ammoniumnaphthalhydroxamat übergeführt wurde. Besser als Komplexon III würde sich Komplexon I (Nitriloacetat) eignen, da es das Calcium noch weniger löst.

Die Lösung des Calciums allein, ohne Magnesium, gab am Photometer unter Verwendung des Filters 303 (blau) einen Ausschlag von 8 mA in Versuch 1 und 8,5 mA in Versuch 2. Die Mischlösung von Calcium und Magnesium gab einen Ausschlag von 68 mA in Versuch 1 und 67 mA in Versuch 2. Wird das Photometer mit der Calciumlösung 1 auf Null eingestellt, so zeigt die Ca/Mg-Mischung einen Ausschlag von 59,5 mA. Dieser Ausschlag entspricht also dem Magnesium allein. Wird in gleicher Weise bei Versuch 2 das Photometer mit der Calciumlösung 2 auf Null eingestellt, so erhält man für das Magnesium allein einen Ausschlag von 58 mA. Dieser Ausschlag entspricht einer 4 mg%igen Magnesiumlösung.

Um zu versuchen, ob auf diese Weise das Magnesium im Serum bestimmt werden könne, haben wir 5 ml Serum mit 2 ml Reagens versetzt und den Niederschlag nach 15 Minuten abzentrifugiert, einmal mit 1 ml Wasser ausgewaschen und mit 1%iger Ammoniumkomplexonat-III-lösung kurz behandelt. Es resultiert eine gelbe Lösung und am Photometer wurde ein Ausschlag von 46 mA im ersten Versuch und 48 mA in einem zweiten Versuch gemessen. Beim Serum war der Calcium- und der Magnesiumnaphthalhydroxamatniederschlag nicht so deutlich getrennt wie in dem oben beschriebenen Versuch, wo das gelbe, flockige Magnesiumsalz auf dem ziegelroten Calciumniederschlag geschichtet lag. Es erhebt sich hier noch die Frage, ob nicht ein Teil des Magnesiums in nichtionogener Form mit Protein verbunden vorliegt und deshalb

der Fällung entgeht. Immerhin entspricht der oben gefundene Photometerausschlag ungefähr der zu erwartenden Größe. In einem weiteren Versuch mit 2 mg% Magnesium in dest. Wasser erhielten wir einen Ausschlag von 32 mA. Der Wert des Magnesiums im Serum mit 48 mA liegt also zwischen 2 und 4 mg%, wie dies für ein normales Serum zu erwarten ist.

Versucht man reine Calciumlösungen mit Natriumnaphthalhydroxamat nephelometrisch zu messen, so sinkt der Ausschlag am Galvanometer ziemlich rasch, entsprechend der Sedimentation des Niederschlages. An einem Leitungswasser mit 8,90 mg% Calcium fanden wir die Ausschläge von 40,5 mA nach 1 Minute, 33 mA nach 3 Minuten und 33 mA nach 4 Minuten. Man kann die Suspension aber durch Zugabe eines Schutzkolloides stabilisieren. Es erwies sich jedoch, daß alle handelsüblichen Proteine, wie Casein, Gelatine, Pepton und Eialbumin, etwas Calcium enthalten und starke Trübungen mit dem Reagens erzeugen. Als brauchbar wurde das aus Serum mit Alkohol ausgefällte Humanalbumin befunden. Das obige Leitungswasser mit 0,5% Humanalbuminzusatz ergab mit dem Reagens einen Ausschlag von 41,5 mA nach 1 Minute, der nach 3 Minuten noch unverändert war. Aus Tabelle 2, Kolonne 2 ersieht man, daß dieser Wert von 41,5 mA zwischen 8,5 (41,0 mA) und 9,0 mg% Calcium (43,5 mA) liegt und 8,7 mg% Ca entspricht. Es herrscht also befriedigende Übereinstimmung und man kann daher durch Zugabe von Humanalbumin das Calcium sehr einfach mit Naphthalhydroxamat nephelometrisch bestimmen. Da bei dieser Methode die Proteinkonzentration konstant gehalten werden kann, fallen die Ausschläge auch konstanter aus. Die Differenz der beiden obigen Methoden beträgt bei einer Calciumlösung von 0,0089% nur 2%.

Bei einem anderen Leitungswasser fanden wir bei einer Verdünnung von 1 : 10 komplexometrisch 9,15 mg% Ca und den zugehörigen Photometerausschlag von 45,0 mA. Nach Verdünnung 1 : 15 sank dieser Ausschlag auf 35,0 mA und nach Verdünnung 1 : 20 auf 24,0 mA. Zur Stabilisierung wurden der Lösung 0,5% Humanalbumin zugesetzt.

Der Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Forschung an der bernischen Hochschule sei an dieser Stelle bestens für die Gewährung von Mitteln gedankt.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, um das Calcium und Magnesium nephelometrisch bzw. photometrisch mit Natriumnaphthalhydroxamat in Gegenwart von Proteinen als Schutzkolloide zu bestimmen.

Summary

A method is described for determining calcium and magnesium nephelometrically or photometrically respectively with sodium naphthalhydroxamate in the presence of proteins as protective colloids.

Résumé

Description d'une méthode de dosage néphélométrique ou photométrique du calcium et du magnésium à l'aide du naphtalhydroxamate de sodium en présence de protéines comme colloïdes protecteurs.

Literatur

[1] *G. Schwarzenbach, W. Biedermann* und *F. Bangerter*, Helv. Chim. Acta **29**, 811 (1946).

[2] *H. Flaschka* und *F. Huditz*, Radex-Rundschau **4**, 181 (1952).

[3] *G. Beck*, Mikrochem. **36/37**, 245 (1951).

Neunkircher Eisenwerk A. G., Hauptlaboratorium, Neunkirchen/Saar

Beitrag zur Verwendung von Kapillarküvetten

Von

O. G. Koch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Juli 1956)

In der Mikrochemie und insbesondere in der Spurenanalyse ist man oft genötigt, sehr geringe Mengen an Metallen oder organischen Verbindungen, die bereits an oder sogar unter der Grenze einer Bestimmungsmethode liegen, noch quantitativ zu bestimmen. Bei spektrophotometrischen Bestimmungen hilft man sich meist dadurch, daß man Küvetten mit großer Schichtdicke verwendet. Sobald aber nur wenig Probematerial zur Verfügung steht, scheidet die Verwendung von Normalküvetten mit großer Schichtdicke infolge des großen Fassungsvermögens von vornherein aus. In der Spurenanalyse ist schließlich ein hoher Anreicherungsfaktor für verschiedene Elemente sehr erwünscht, das heißt ihre Anreicherung wird bekanntlich um so größer sein, je größer das Verhältnis zwischen Ausgangsmenge und Endvolumen ist. Dies bedeutet praktisch, daß um so kleinere Mengen eines Spurenelementes noch bestimmt werden können, je größer die zu verarbeitende Probemenge gewählt werden kann und je kleiner bei gegebener Schichtdicke das Flüssigkeitsvolumen ist, worin das Element spektrophotometrisch bestimmt wird. In allen solchen Fällen wird daher die Verwendung von Kapillarküvetten nicht nur von Vorteil, sondern sogar notwendig sein.

Bei den im Handel erhältlichen Spektral- und Filterphotometern erhält man meist auch sogenannte Mikroküvetten, die sich von den üblichen Normalküvetten durch ihr kleineres Arbeitsvolumen unterscheiden, was aber dann meist auf Kosten der Schichtdicke der Mikroküvette geht. Andernfalls, wo eine ausreichende Schichtdicke berücksichtigt wurde, ist der Verbrauch an Lösungsvolumen auch für diese Mikroküvetten noch immer beträchtlich.

Der Vorteil geeigneter Küvetten, die die Absorptionsmessung an möglichst kleinen Lösungsmengen bei großen Schichtdicken gestatten.

kann an einem Beispiel aufgezeigt werden (*Ellis* und *Brandt*[1]): Bei der Bestimmung des Kupfers als Carbamat in Tetrachlorkohlenstoff werden für die Füllung einer handelsüblichen Mikroküvette mit nur 1 cm Schichtdicke 2 ml Lösung benötigt. Die gleiche Absorption, die hier mit 0,5 μg Kupfer erhalten wird, erreicht man bei Verwendung einer Kapillarküvette von 10 cm Schichtdicke (2,2 mm Innendurchmesser und 0,4 ml Volumen) schon mit 0,025 μg Kupfer, wobei außerdem bedeutend weniger Probelösung (etwa nur 1 ml) benötigt wird. Die bestimmbare Kupfermenge läßt sich noch weiter herabsetzen, sobald der Innendurchmesser dieser Kapillarküvette nur 1 mm beträgt. Im Falle der kolorimetrischen Bestimmung von Phenol mit 2,6-Dibrom-chinon-4-chlorimid liegen die Verhältnisse ähnlich. Benötigt man für die Bestimmung des Phenols zur Füllung einer handelsüblichen Küvette von 10 cm etwa 40 ml Lösung[2], so sind dazu bei Verwendung einer Kapillarküvette (3 mm innerer Durchmesser) mit gleicher Schichtdicke nur 0,7 ml Lösung erforderlich[3]. Man kann daraus entnehmen, daß durch die Verwendung von Kapillarküvetten die untere Grenze einer spektrophotometrischen Bestimmungsmethode um ein bis zwei Zehnerpotenzen herabgesetzt werden kann.

Kapillarküvetten wurden daher wiederholt für die Bestimmung geringer Metallmengen (*Ellis* und *Thompson*[4], *Malmstrom* und *Glick*[9], *Pohl* und *Demmel*[5]) und auch organischer Stoffe (*Gorbach* und Mitarbeiter[3,10]) verwendet. Fast immer wurden bei solchen Arbeiten selbstgebaute bzw. sonderangefertigte Geräte und Küvetten verwendet. Die Schwierigkeiten, die sich einer allgemeineren Anwendung von Kapillarküvetten bisher entgegenstellten, sind vor allem in der optischen Zentrierung und in der Füllung der Küvetten zu suchen, so daß optimale Meßbedingungen schwer zu erzielen waren.

Wie *Hansen*[6] ausführte, ist das Volumen der Küvette von Mikrospektralphotometern bei einer gegebenen Meßanordnung ohne Herabsetzung der Leistungsfähigkeit abhängig von der Lichtquelle, dem Strahlungsempfänger und dem Auflösungsvermögen des Monochromators. Der Durchmesser und damit auch das Volumen einer Küvette können daher nicht beliebig verkleinert werden. Bei Verwendung eines handelsüblichen Spektralphotometers kann auf Grund theoretischer Überlegungen der innere Durchmesser einer Kapillarküvette mit 10 cm Schichtdicke bis auf 1 mm (mit einem Volumen von weniger als 0,1 ml) ohne Einschränkung der Meßgenauigkeit herabgesetzt werden.

Die optische Zentrierung bereitet den einschlägigen Firmen prinzipiell keine großen Schwierigkeiten. Durch zusätzliche Mikrometer-Zentrierschrauben läßt sich diese Frage bequem lösen.

Die Kapillarküvetten sind meist nach Art der Polarimeterrohre ausgeführt. Der Grund dafür liegt in ihrer einfacheren Füllung und

Reinigung im Vergleich mit entsprechenden Kapillarküvetten, die aus einem Stück angefertigt sind (angeschmolzene Stirnfenster) und bei denen die Füllung und Entleerung durch seitliche Ansätze oder Bohrungen erfolgt.

Die Füllung der Kapillarküvetten erfolgt auf verschiedene Weise: *Kirk* und Mitarbeiter[7,12] füllen ihre Küvette (Schichtdicke 5 cm, innerer Durchmesser 4 mm bzw. 2 mm, Volumen 0,6 ml bzw. 0,16 ml) durch knapp vor den Stirnfenstern angebrachte Bohrungen; bei *Ellis* und Mitarbeitern[1,4] dient ein seitlicher Ansatz zur Füllung der Küvette (Schichtdicke 10 cm, innerer Durchmesser 2,2 mm bzw. 5 mm, Volumen 0,4 ml bzw. 2,0 ml); *Malmstrom* und *Glick*[9], *Pohl* und *Demmel*[5] und *Gorbach* und Mitarbeiter[3,8,10] führen zur Füllung ihrer Küvetten (Schichtdicke 7 mm, innerer Durchmesser 0,9 mm, Volumen 5 μl[9]; Schichtdicke 10 cm, innerer Durchmesser 3 mm, Volumen 0,7 ml[3,5,8,10]) eine ausgezogene, mit einem kleinen Gummiballon versehene Kapillare in die Küvette ein. Diese verschiedenen Arten der Füllung erfordern alle eine gewisse Übung, um störende Luftblasen völlig zu vermeiden. Auch wird mit der Verringerung des Innendurchmessers der Kapillarküvette das einwandfreie Füllen schwieriger und der Füllung mittels einer ausgezogenen Kapillare eine gewisse Grenze gesetzt.

Abb. 1. a) Kapillarküvette (2 mm innerer Durchmesser, Wanddicke 3 mm, Schichtdicke 10 cm) nach dem Polarimeterrohrprinzip; *A* Stirnfenster, *B* Schraubverschluß. b) Füllanordnung der Kapillarküvette; *C* Füllspitze, *D* Kapillarküvette, *E* Gummidichtung, *F* Zwischenstück, *G* Membranpumpe

Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man die Füllung der Kapillarküvette auf die in Abb. 1 dargestellte Weise vornimmt. Die Füllspitze *C* ist an ihrem breiten Ende plan geschliffen und weist die gleichen Dimensionen wie die Kapillarküvette auf. Die Länge der Spitze richtet sich nach dem Gefäß, aus dem die Lösung zur Füllung entnommen werden soll. Zweckmäßigerweise soll sie nicht zu lang sein, damit das über den Küvetteninhalt hinaus benötigte Lösungsvolumen möglichst klein gehalten werden kann. Die Füllspitze *C* wird mittels zweier Spiralfedern an der Kapillarküvette befestigt. Hahnfett zur Dichtung der beiden plangeschliffenen Stirnflächen von Füllspitze *C* und Kapillarküvette *D* ist nicht erforderlich und zu vermeiden. Die

hier abgebildete Kapillarküvette folgt dem Polarimeterrohrprinzip (Abb. 1a). Das Zwischenstück *F* ist ebenso wie *C* und *D* aus Glas (oder aus Plexiglas) hergestellt und wird mittels Spiralfedern an der Kapillarküvette befestigt. Das Zwischenstück ist dabei über den vorstehenden Glasteil der Küvette geschoben, wobei sich zwischen deren anstoßendem Gewinde und dem Zwischenstück eine Gummidichtung *E* befindet. Auf dem Zwischenstück *F* ist eine vereinfachte Membranpumpe G^{11}, bestehend aus Gummiballon und Mikrometerschraube, befestigt, mit deren Hilfe die Lösung eingesaugt wird.

Es ist zweckmäßig, die Küvette bei der Füllung mit einer an einem Stativ befestigten Federklemme zu halten. Man hat so beide Hände zum arbeiten frei. Die Federklemme soll ein Kugelgelenk besitzen, so daß das untere Küvettenende nach oben gedreht werden kann. Die Füllung erfolgt auf die Weise, daß man den Gummiballon mit der Mikrometerschraube eindrückt, die Füllspitze in die Lösung eintaucht und die Flüssigkeit mit Hilfe der Membranpumpe soweit aufsaugt, bis man eine austretende Flüssigkeitskuppe auf dem oberen Küvettenende durch das Zwischenstück beobachtet. Nun nimmt man die Spitze ab, drückt den Ballon wieder ein wenig ein, bis etwas Flüssigkeit am unteren Ende der Küvette austritt, wobei auch noch am anderen Küvettenende genügend Flüssigkeit verbleiben muß, setzt das Stirnfenster vorsichtig auf, dreht die Küvette mit dem unteren Ende nach oben und schraubt den Verschluß auf. Dann bringt man die Küvette wieder in die ursprüngliche Lage, löst vorsichtig das Zwischenstück, setzt oben das zweite Stirnfenster auf und schraubt den Verschluß auf.

Soferne keine stark alkalischen Lösungen verwendet werden, ist es vorteilhaft, die Stirnflächen der Kapillarküvette zu hydrophobieren, indem man sie durch Behandlung mit einer Chlorsilanlösung mit einem Siliconüberzug versieht. Bei der oben beschriebenen Füllungsweise der Kapillarküvette breitet sich dann die Flüssigkeitskuppe nicht über die ganze Stirnfläche der Küvette aus, wodurch eine Verringerung des notwendigen Mehrvolumens an Lösung erzielt wird.

Wenn man es vorzieht, die Küvette bei der Füllung in der Hand zu halten, wäre die Anordnung mit der aufgesetzten Membranpumpe etwas unhandlich. In diesem Fall kann ein kurzer (bis etwa 25 cm langer) Schlauch zwischen das Zwischenstück *F* und die Membranpumpe *G* geschaltet und diese mittels einer Klemme an einem Stativ befestigt werden.

Mit Hilfe dieser Fülltechnik ist eine rasche und blasenfreie Füllung möglich, die sich insbesondere für dickwandige (etwa 3 mm Wanddicke), englumige Kapillarküvetten mit etwa 1 bis 5 mm innerem Durchmesser und beliebiger Schichtdicke (etwa 5 bis 20 cm) eignet.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung sehr geringer Substanzmengen sind für die Spektralphotometrie oft Kapillarküvetten erforderlich. Ihrer allgemeineren Verwendung steht unter anderem die Schwierigkeit der blasenfreien Füllung entgegen. Es wird eine Methode beschrieben, englumige Kapillarküvetten rasch und blasenfrei zu füllen.

Summary

Capillary cells are often needed for the determination of very slight amounts spectrophotometrically. The difficulty of bubble-free filling is one of the reasons for not using this method more generally. A method is described of filling capillary cells with narrow openings rapidly and without bubbles.

Résumé

Il est souvent nécessaire de disposer de cuvettes capillaires pour la détermination de très faibles quantités de produits par spectrophotométrie. A leur emploi général s'oppose, entre autres, la difficulté de réaliser des remplissages sans bulle. L'auteur décrit une méthode permettant d'effectuer rapidement et sans laisser de bulles ce remplissage de cuvettes capillaires de très faibles dimensions intérieures.

Literatur

[1] *G. H. Ellis* und *C. S. Brandt*, Analyt. Chemistry **21**, 1546 (1949).
[2] *G. Gorbach*, *G. Dedic* und *O. G. Koch*, Fette und Seifen **57**, 421 (1955).
[3] *G. Gorbach*, *O. G. Koch* und *G. Dedic*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 882.
[4] *G. H. Ellis* und *J. F. Thompson*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **17**, 254 (1945).
[5] *F. A. Pohl* und *H. Demmel*, Analyt. Chim. Acta **10**, 554 (1954).
[6] *G. Hansen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 406.
[7] *P. L. Kirk*, *R. S. Rosenfels* und *D. J. Hanahan*, Analyt. Chemistry **19**, 355 (1947).
[8] *G. Gorbach*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 879.
[9] *B. G. Malmstrom* und *D. Glick*, Analyt. Chemistry **23**, 1699 (1951).
[10] *G. Gorbach* und *H. Demmel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1264.
[11] *G. Gorbach*, Mikrochem. **39**, 204 (1952).
[12] *F. L. Schaffer*, *J. Fong* und *P. L. Kirk*, Analyt. Chemistry **25**, 343 (1953).

Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka, Japan

A Relationship Between Interfering Substances in Flame Spectrophotometry

By

Shouzow Fukushima, Misako Shigemoto, Isao Kato, and **Kiyoteru Otozai**

With 27 Figures

(Received July 21, 1956)

Introduction

In recent years flame spectrophotometry has been utilized extensively in scientific investigations because of its rapidity and high sensitivity, especially for the determination of alkali and alkaline earth metals.

Unfortunately the methods of flamephotometric determination which are at present available, suffer from a serious drawback in that the radiation intensity which is used as a direct measure of the concentration of a specified element in a sample solution is not solely determined by the concentration of that element, but is generally affected by other physical and chemical factors arising from the instrumental conditions and the sample solution. The instrumental conditions may fairly easily be controlled but the effect of some foreign constituents in the sample solution may be very serious, because the composition may vary from sample to sample and may not be known before analysis.

We hope to devise an independent flame photometric method of determination which is free from such interference. As a first step we have made a systematic and comprehensive survey of the general modes of interference, which are exceedingly complex.

Cases were examined where lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium, calcium and barium were the elements to be determined and more than 20 sorts of substance including acids, salts, and organic substances were chosen as experimental concomitants.

As far as possible conventional, rather ambiguous concepts or words have been reviewed, and the so-called "interferences" have been classified in two categories.

From the results, a relationship named "Rule of Log-Log Translation" has been found to be widely valid.

Definitions and Terminology

Specified substances and concomitant substances

All constituents of a sample solution must belong to either one of two categories, "specified substances" and "concomitants".

The *specified substance* is the substance that is to be determined and any other constituent except solvent should be called a *concomitant*. There can therefore be only one specified substance, but many concomitants.

Ordinarily the aim of a determination is to learn the concentration of a metallic element which may be called the *specified element*. In practice, however, in a solution the element can never be found in an isolated state but is always accompanied by at least a certain stoichiometric quantity of an ion of the opposite charge, or perhaps certain ligands also if the element is contained in a complex ion. Experimental results show that not only the concentration of the specified element but also the circumstance or state in which it exists are important factors in determining the spectral intensity at any chosen wavelength. So that the existence, the kinds and the quantities of ligands and/or ions of opposite charge cannot be neglected in defining solutions. In order to be realistic it is therefore more proper not to consider a free metal, but instead a combination of a metallic element, either as single cation or as complex ion with ligands, and an ion of the opposite charge as the real *specified substance*. (If the free element only was specified, the associated stoichiometric quantity which necessarily exists in every solution would be called a concomitant and then a pure solution of a specified substance without any concomitant would be impossible.)

If, for example, sodium chloride is dissolved in aq. hydrochloric acid, then it is not proper to say that sodium only is the specified substance and hydrogen ion and total chloride ion are concomitants; sodium together with chloride ion as sodium chloride is the real specified substance and hydrochloric acid is the concomitant.

Following up this example some difficulty may be met when a solution of two or more salts with a common cation, of the specified element, is the sample, as, for example, a solution of sodium chloride and sodium nitrate. In practice, in such a case, an excess of hydrochloric acid would be added to the sample solution, so that sodium chloride would be the specified substance and the surplus hydrochloric acid and the liberated nitric acid would be the concomitants.

As *concentration units* for the specified substance, *equivalent per litre (eq/l)* or *milli equivalent per litre (m eq/l)* are preferable to weight-proportion units such as %, p. p. m. etc. Here *one equivalent* should be unambiguously defined as "an amount of the specified substance containing one gram atom of the specified element".

Standardized intensity

Standardized intensity is denoted by I and defined for a sample solution containing specified substance at a concentration C as

$$I = \frac{R_{(C)} - R_b}{R_{(C_0)} - R_b} \cdot 100$$

where, $R_{(C)}$ is the reading on the transmittance scale of a photometer for the sample solution, $R_{(C_0)}$ is that for a reference solution with a concentration C_0, and R_b is the reading for the pure solvent, i. e., "background reading".

Some workers may make a practice of setting "zero" on their photometer scale for pure solvent by adjusting "dark current" and obtaining a setting of "100" for the reference solution by adjusting "sensitivity" and/or "slit", and then reading transmittance value for a sample solution. Assuming a linear correspondence of the transmittance scale with the light intensity (e. g., erg per sec. falling on the phototube window), then the value thus obtained should be numerically the same as the standardized intensity I, obtained with *the same slit width and an arbitrary sensitivity setting.*

"Specified" C–I curve

The *"Specified" C–I curve* is the curve constructed by plotting each standardized intensity I against the corresponding concentration of specified substance C, for a series of *solutions containing specified substance only (pure solutions free from concomitants).*

"Concomitant" C–I curve

The *"Concomitant" C–I curve* is the curve constructed by plotting each standardized intensity I against the corresponding concentration of specified substance C, for a series of *solutions containing concomitants at a constant concentration.* In this series of solutions, the concentration of specified substance is varied but those of concomitants are kept constant.

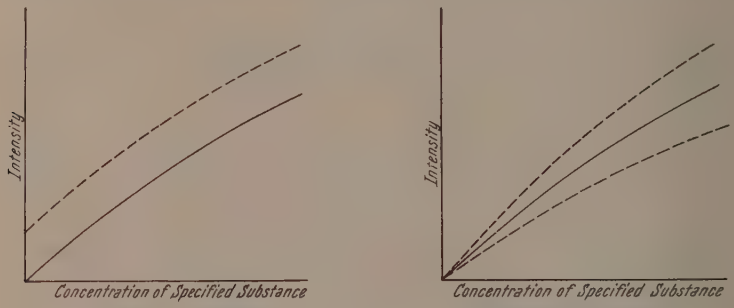
Interference of concomitants

Interference of concomitants is recognized to occur wherever the "concomitant" *C–I* curve deviates from the "specified" *C–I* curve.

It should be noted that, for example, a series of pure calcium chloride solutions and another series of pure calcium sulphate solutions, as is well known, give quite different C–I curves ("Specified" C–I curves) but their difference should not be attributed to interference of concomitants, since it is due not to the concomitant but to the difference in the specified substance.

Additive and multiplicative interferences

In general, interference of concomitants may arise in two different ways. In one case the radiation is emitted not only by the specified substance but also by some of the concomitants *at the wavelength under consideration*. (The radiation wavelength from concomitants is not necessarily exactly the same as that from the specified substance, when



a Additive Interference *b* Multiplicative Interference

Fig. 1. Two Categories of Typical Interferences of Concomitants
——— "Specified" $C-I$ Curve, - - - - - - - - - "Concomitant" $C-I$ Curve

the resolution of the monochromator is low.) In such a case the radiation from the specified substance is intensified by the overlapping radiation from the concomitants, and ideally, the latter is added constantly to the former throughout the range of C of a "concomitant" C–I curve (see, Fig. 1*a*). This is called *Additive Interference*. This kind of interference would sometimes be called "background interference". In the other case, the radiation emitter at the considered wavelength is the specified substance only, and no light in addition to the solvent background is emitted by any of the concomitants; but the radiation from the specified substance is intensified or weakened by the presence of foreign substances. In this case the radiation intensity at the wavelength is immediately related to C, the concentration of the specified substance, and in particular I should be zero when C is zero (see, Fig. 1*b*). This is called *Multiplicative Interference*.

Only positive deviation of "concomitant" C–I curves (*positive* means that the "concomitant" has "larger" I values than the "specified" curve at the same C values) can occur in additive interferences, whereas

both positive and negative deviation may be found in multiplicative interferences.

In the following discussion the *multiplicative* interference only is considered where both additive and multiplicative interferences overlap as, for example, where rubidium chloride was the specified substance and potassium salt in great quantity was the concomitant, additive interference from the concomitant is substracted. This may be done by intensity observations at several adjacent wavelengths from which a value may be interpolated, or simply by an intensity observation on the solution including concomitant only at the wavelength under consideration.

Experimental

Specified substances and concomitants

Specified substances and concomitants chosen for investigation are listed in Table II together with their respective concentrations.

All the reagents employed in this work except rubidium and caesium salts were the "Special Grade" of "Japan Industrial Standard" and were not specially purified. Rubidium chloride and caesium chloride were obtained from Kyoto University and found to be pure enough.

Special attention was paid to the residual content of specified substances in the concomitants used as reagent. If any amount of a specified substance was found in the concomitant stock solution by preliminary tests, an appropriate correction was made to the concentration of the specified substance in sample solutions.

Preparation of sample solutions

Stock solutions of the order 10–10^3 m eq/l were prepared for each specified substance by dissolving a weight amount of reagent in distilled water.

Stock solutions of concomitants were made up at twice the concentration intended for final sample solutions. These solutions were stored in stoppered containers of hard glass.

Sample solutions were synthesized by transferring various calculated volumes of a stock solution of specified substance using a calibrated micro burette and 10 ml of concomitant stock solution using an ordinary pipette into a 20-ml measuring flask and adding distilled water to mark.

The concentrations of concomitants were not so precisely defined but care was taken that the chosen concentration should be kept exactly constant in one series of samples.

In order to avoid variation of concentration through the passage of time, flame spectrophotometric measurements were carried out as soon as possible after a series of samples was prepared.

Instrument and measurement

A Beckman DU quartz spectrophotometer with 9200 flame attachment and 4030 acetylene-oxygen burner was employed for the measurements. The various conditions and settings used are given in Table I.

Table I. Instrumental Conditions and Settings

Gas Pressures:

Oxygen 20.0 p. s. i. Acetylene 3.5 p. s. i.	Burner I	13.0 p. s. i. 3.0 p. s. i.	Burner II	13.0 p. s. i. 3.5 p. s. i.	Burner III

Needle Valve: Opened 67° from closed limit

Phototube:

Blue-sensitive for wavelengths shorter than 625 mμ
Red-sensitive for wavelengths longer than 625 mμ

Phototube Load Register: 10^4 megohms

Selector Switch: ".1 position"

Sensitivity Knob:

Between clockwise limit and mid point

Wavelength and Slit width:

Element	Wavelength (mμ)	Slit Width (mm)
Li	670.7	0.03
Na	589	0.04
K	768	0.02
Rb	780	0.06
Cs	852	0.15
Ca	554	0.15
Ca	422.7	0.10
Ba	873	0.20

The oxygen and acetylene pressures and the needle valve control were determined experimentally for any burner to give a maximum precision for the sodium 589 mμ line of about one m eq/l of sodium chloride solution. These conditions were found to be generally satisfactory even when other elements were determined.

The photometer and flame were allowed to warm up for about twenty minutes before beginning the measurement.

Numerous "specified" and "concomitant" *C–I* curves were required. Even "specified" *C–I* curves for a single specified substance showed a slight variation from day to day. Therefore, measurements for one

"specified" C–I curve and a few "concomitant" C–I curves were carried out at the same time, and the "interference" is defined as the deviation of the "concomitant" C–I curve from the "specified" C–I curve thus obtained at the same time.

Results and Discussion

A regularity of multiplicative interferences (A Rule of Log-Log Translation)

In this section interferences of multiplicative type are discussed and where overlapping additive and multiplicative interferences occur, additive intensity has been subtracted.

When all the I values obtained are plotted against C values (both on logarithmic scales) a general rule for the multiplicative interferences

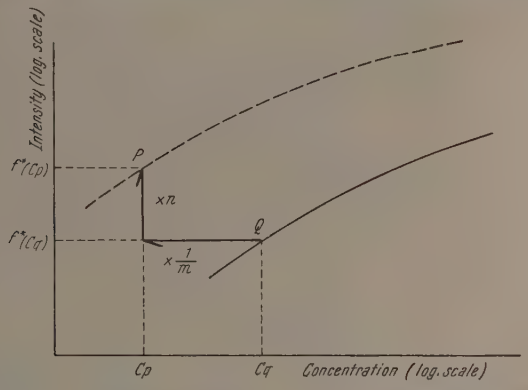


Fig. 2. Illustrative Representation of "Log-Log Translation Rule"

has been found. (In practice a transparent log-log section paper would be very convenient for this type of investigation.) This rule is that for a given specified substance the "specified" C–I curve can be superimposed exactly on any "concomitant" C–I curve, when the former is translated in two directions parallel to the C and I axes. In other words, every point of a "concomitant" C–I curve can necessarily find its corresponding point of the "specified" C–I curve superimposed on it in this way. In Fig. 2, C and I are schematically plotted on a logarithmic scale. Suppose point P, an arbitrary point of a "concomitant" C–I curve coincides with point Q, a corresponding point of a "specified" C–I curve, when the "specified" C–I curve is translated by log l/m in the direction parallel to the C axis and by log n in the direction parallel to the I axis, *m and n representing characteristic constants.*

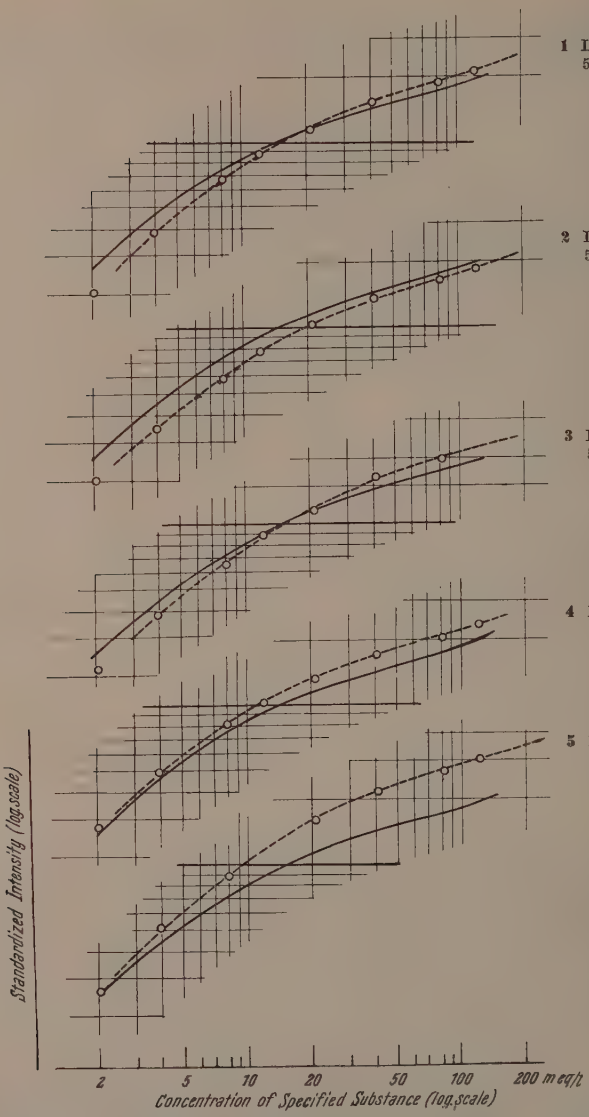


Fig. 3. Multiplicative Interference of Concomitants and Log-Log-Translation Rule for Lithium Chloride, Part. I (Li 670.7 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

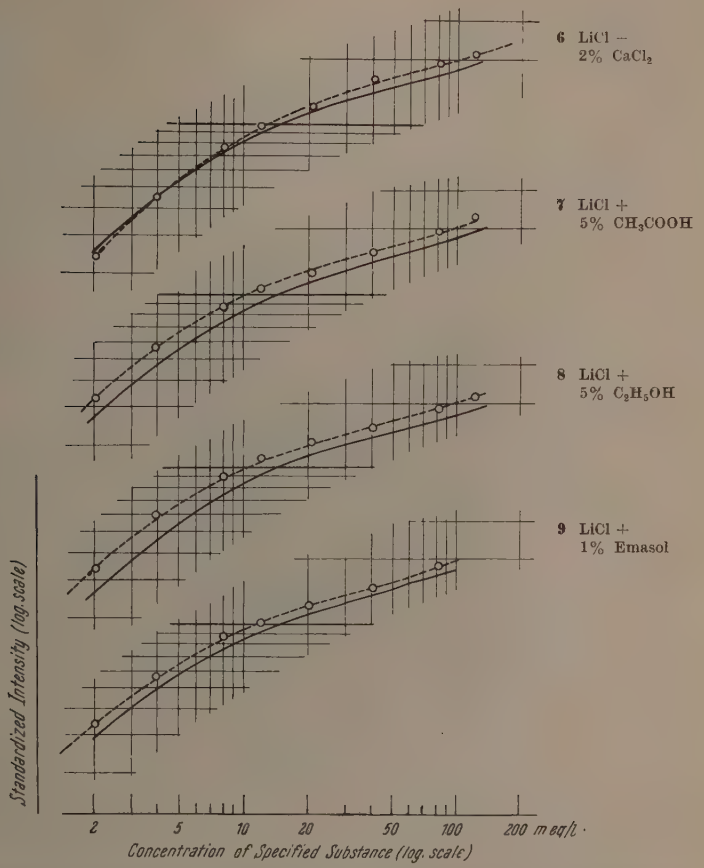


Fig. 4. Multiplicative Interference of Concomitants and Log-Log-Translation Rule for Lithium Chloride, Part II (Li 670.7 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

Expressing the functional expression of a "specified" C–I curve mathematically as

$$I = f_{(C)} \tag{1}$$

and that of a "concomitant" C–I curve as

$$I = f^*_{(C)} \tag{2}$$

and representing the abscissae of points P and Q as C_p and C_q, respectively, then the coordinates of P and Q will be $f^*_{(C_p)}$ and $f_{(C_q)}$, respectively.

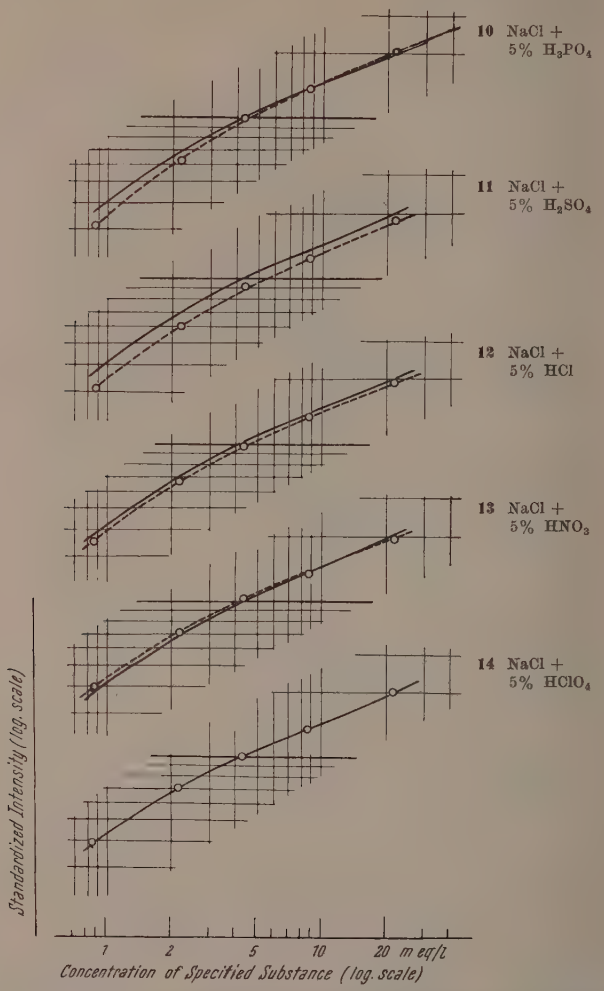


Fig. 5. Multiplicative Interference of Concomitants and Log-Log-Translation Rule for Sodium Chloride, Part I (Na 589 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

A translation by log l/m parallel to the C axis corresponds to a multiplication of abscissa value by l/m and a translation by $\log n$ parallel to I axis does to a multiplication of the ordinate value by n.

As P and Q coincide after these translations, it follows that

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot C_q, \tag{3}$$

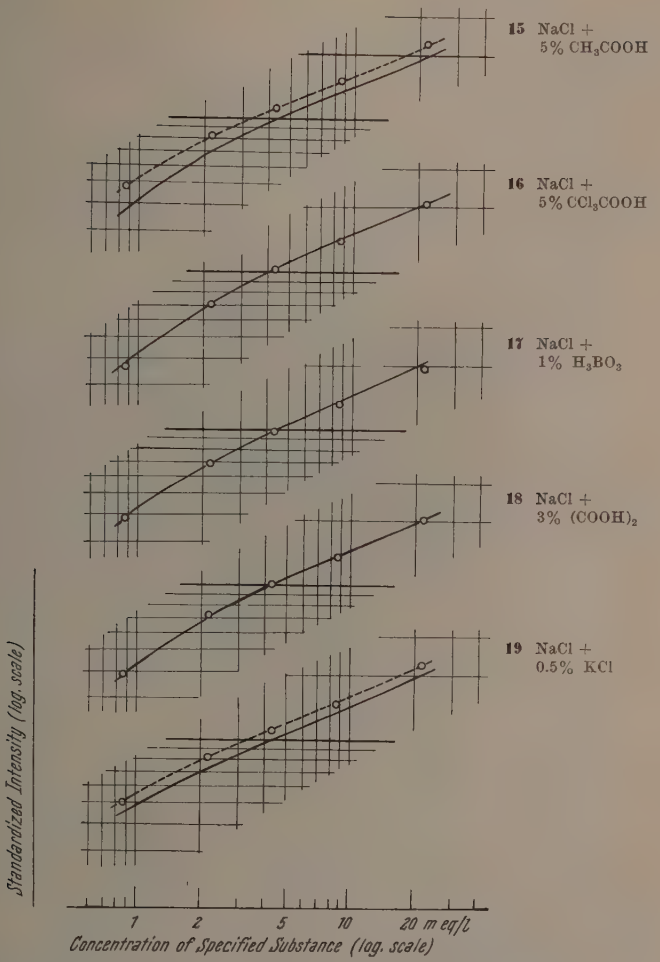


Fig. 6. Multiplicative Interference of Concomitants and Log-Log-Translation Rule for Sodium Chloride, Part II (Na 589 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

$$f^*_{(C_p)} = n \cdot f_{(C_q)}. \tag{4}$$

From (3) one can see that

$$C_q = m \cdot C_q. \tag{5}$$

Substituting (5) into (4) we have a relation

$$f^*_{(C_p)} = n \cdot f\,(m \cdot C_p). \tag{6}$$

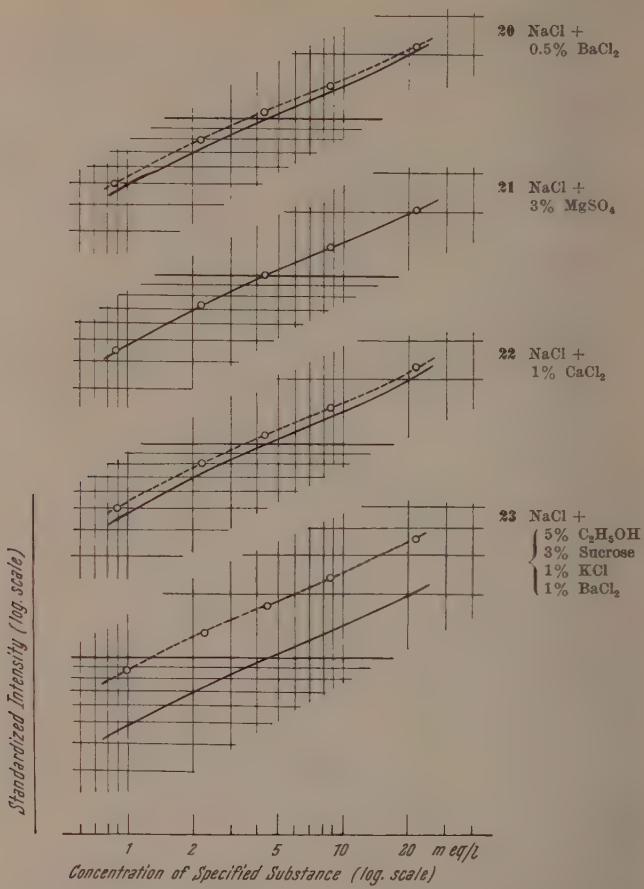


Fig. 7. Multiplicative Interference of Concomitants and Log-Log-Translation Rule for Sodium Chloride, Part III (Na 589 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

As P is an arbitrary point, now we can express C_p as a variable C and get a very important general expression

$$I = f^*_{(C)} = n \cdot f(m \cdot C). \tag{7}$$

This expression has been proved to be applicable to most of the "concomitant" C–I curves with multiplicative interference. The functional form of the "specified" C–I curve $I = f_{(C)}$ and the values of characteristic constants m and n are essentially dependent upon the specified substance, the nature and amount of the concomitants and the specific burner used.

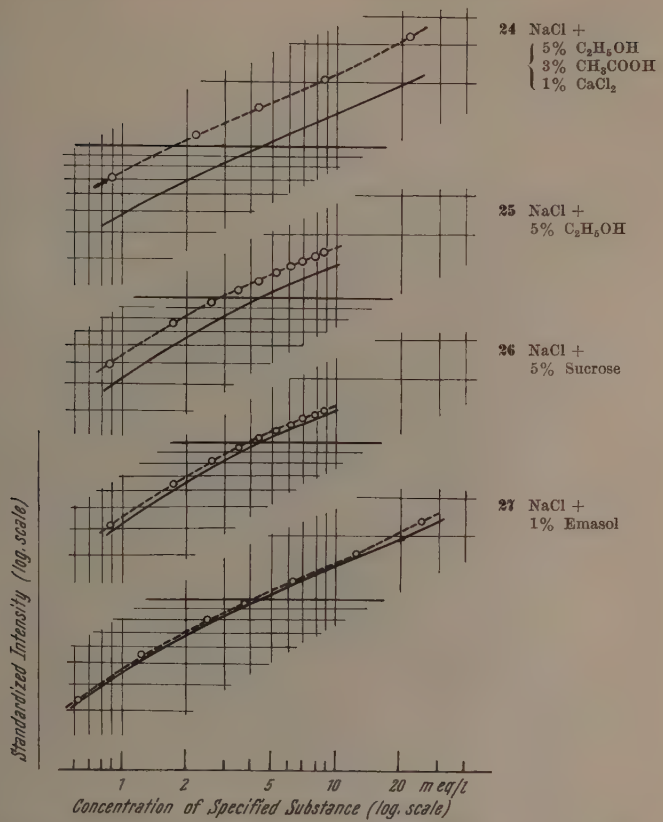


Fig. 8. Multiplicative Interference of Concomitants and Log-Log-Translation Rule for Sodium Chloride, Part IV (Na 589 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

In the special case where the $\log C$ — $\log I$ curve is linear, an infinite number of sets of m and n can be given, and then the log-log-translation rule requires that the "specified" and the "concomitant" C–I curves should be parallel to each other.

All the experimental results are shown graphically in Figs. 3–27, from the special view point of the log-log-translation rule. In order to save space, ordinate axes (intensity axes) of different graphs are overlapped and intensity values cannot be simply indicated in figures, but a thick horizontal line for each graph indicates $I = 100$ level. In these figures each solid curve represents the observed "specified" C–I curve (i. e., $I = f_{(C)}$), and each circle the observed points on the "concomitant"

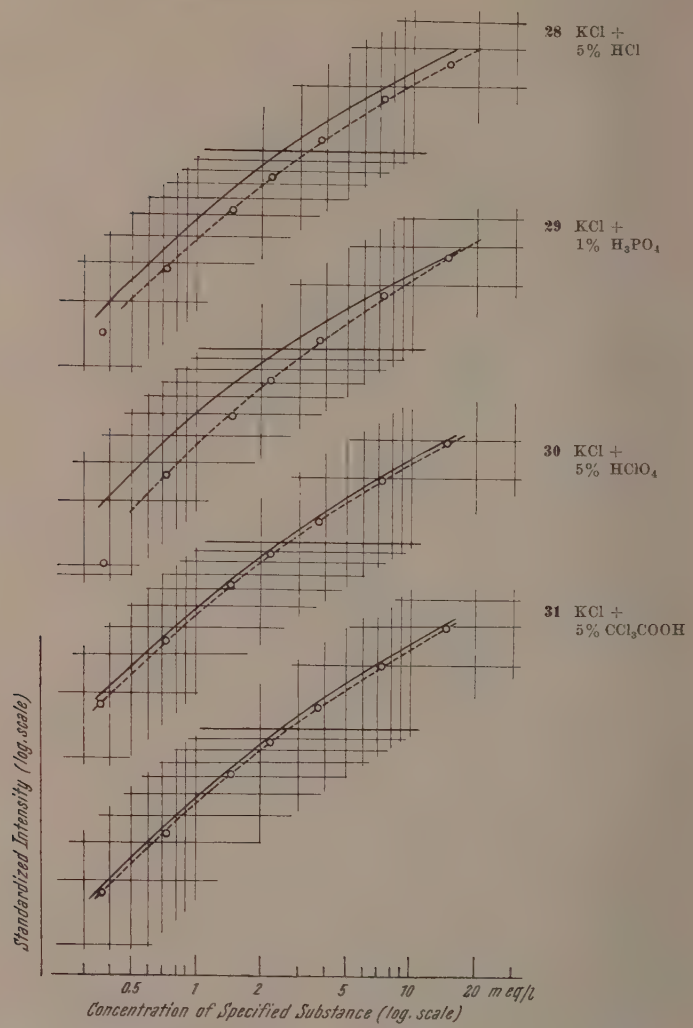


Fig. 9. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Potassium Chloride, Part I (K 768 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

C–I curve. Therefore an experimental "concomitant" C–I curve may be constructed by joining those ○ points with a smooth curve which is, however, not shown. Each broken curve represents a translated "specified" C–I curve (i e., $I = n \cdot f(m \cdot C)$ graphically obtained) which

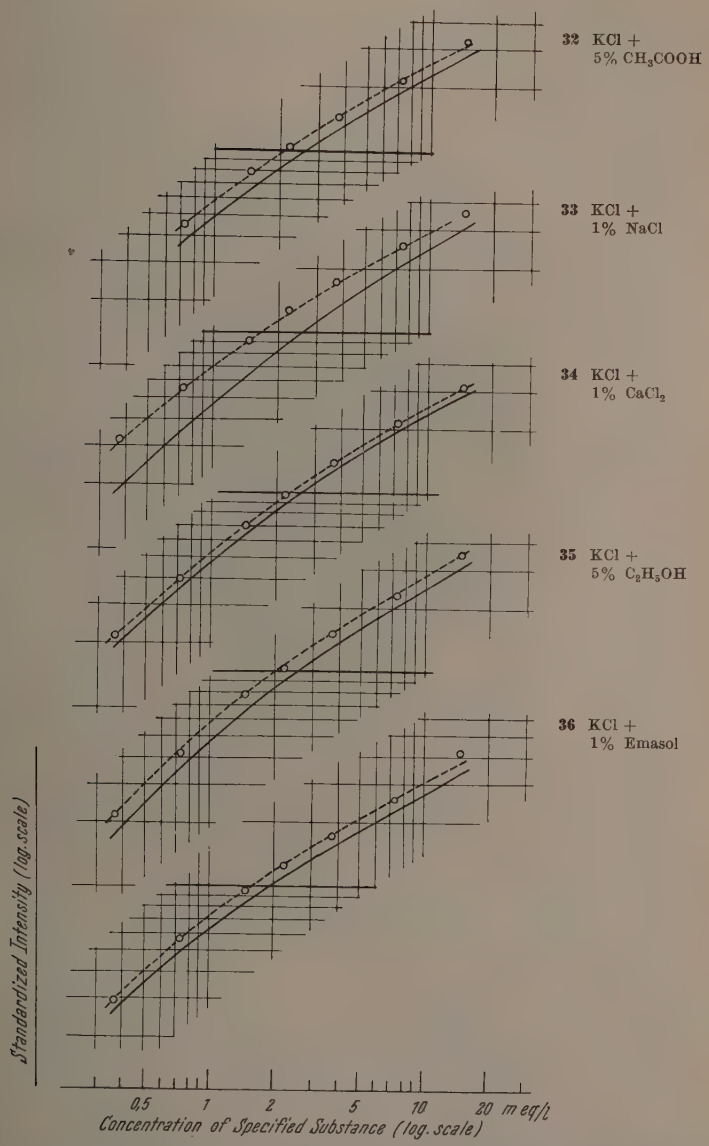


Fig. 10. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Potassium Chloride, Part II (K 768 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

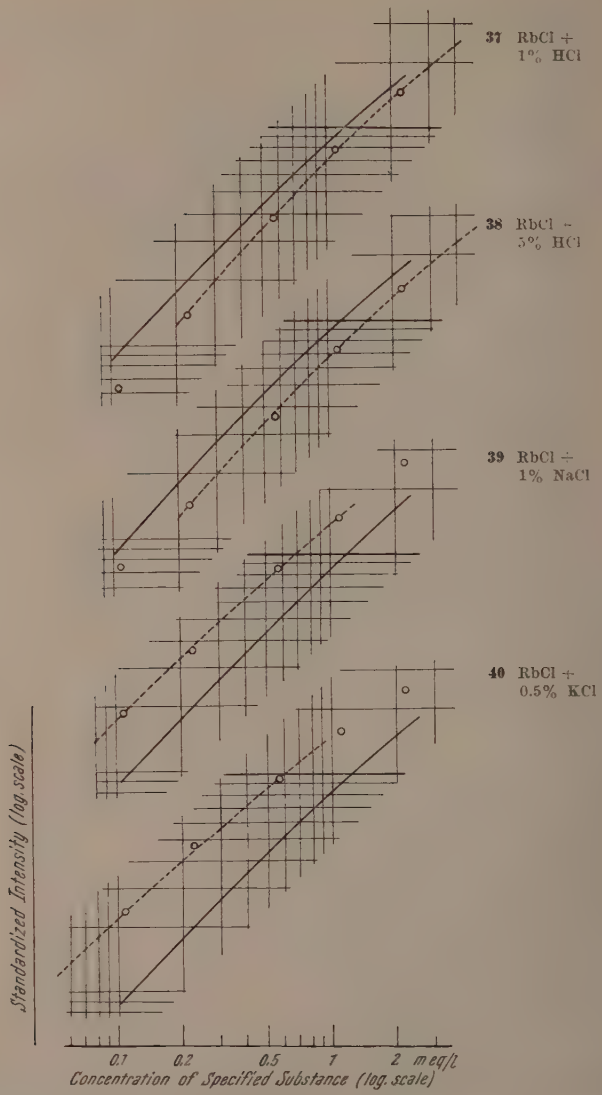


Fig. 11. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Rubidium Chloride, Part I (Rb 780 mμ line). Thick horizontal lines indicate I = 100 level

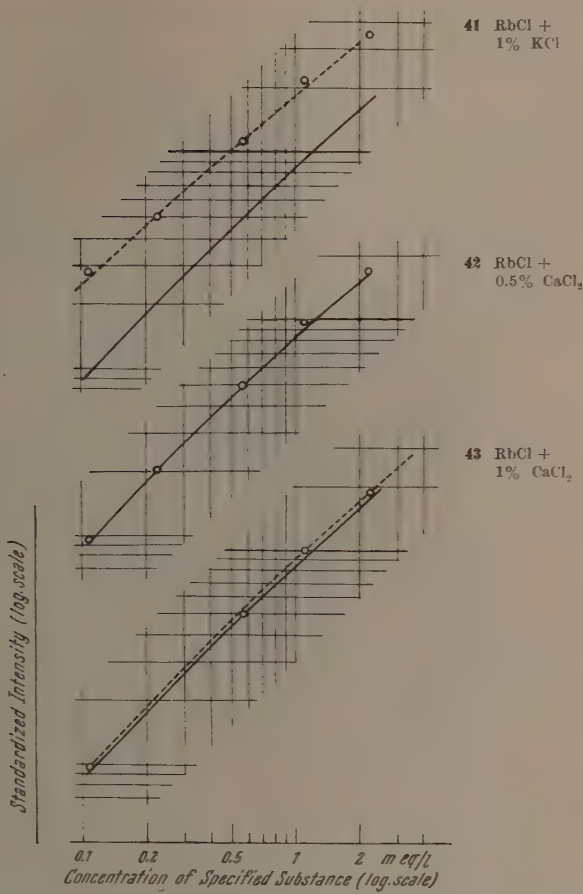


Fig. 12. **Multiplicative** Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Rubidium Chloride, Part II (Rb 780 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

is so translated that it may pass through most ○ points. In general the *C–I* curve varied from day to day. Therefore, even for the same specified substance several original (non-translated) "specified" *C–I* curves which vary slightly among themselves are used; each one of these was measured at the same time as the respective ○ points.

The log-log translation rule holds where the translation of a "specified" *C–I* curve (solid curve) gives a resultant curve (broken curve) which fits the observed "concomitant" ○ points satisfactorily.

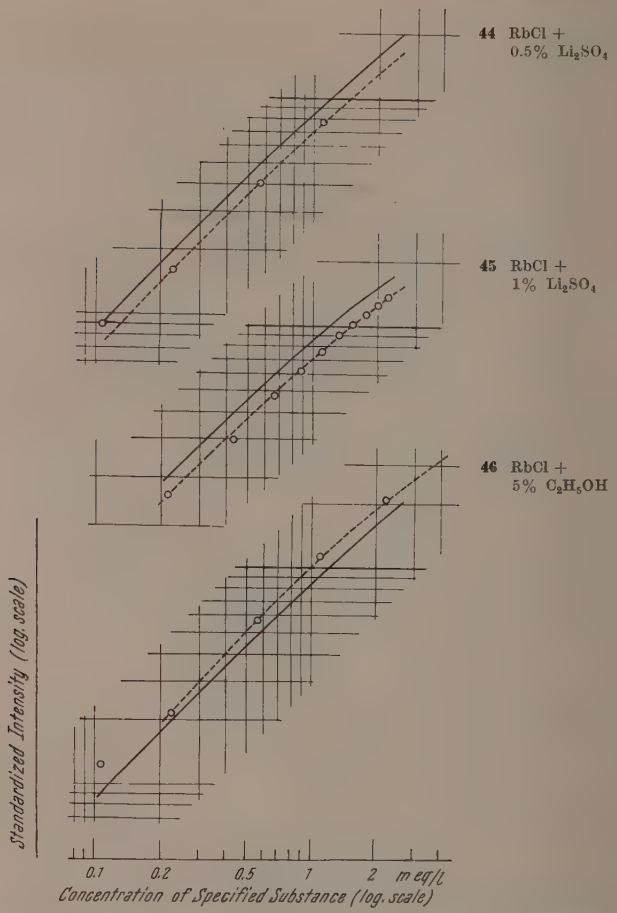


Fig. 13. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Rubidium Chloride, Part III (Rb 780 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

In several cases where the deviation of ○ points from the measured "specified" C–I curve is very small the translated "specified" C–I curve (broken curve) is not shown to avoid confusion in drawing (Nos. 14, 16, 17, 18, 21, 42, 66, 80).

It is obvious from the theory given above that a translation can be characterized by a set of constants m and n. Those m and n values which correspond to a successful translation can be given to all the cases where Li, Na, K and Rb salts are the specified substances and to

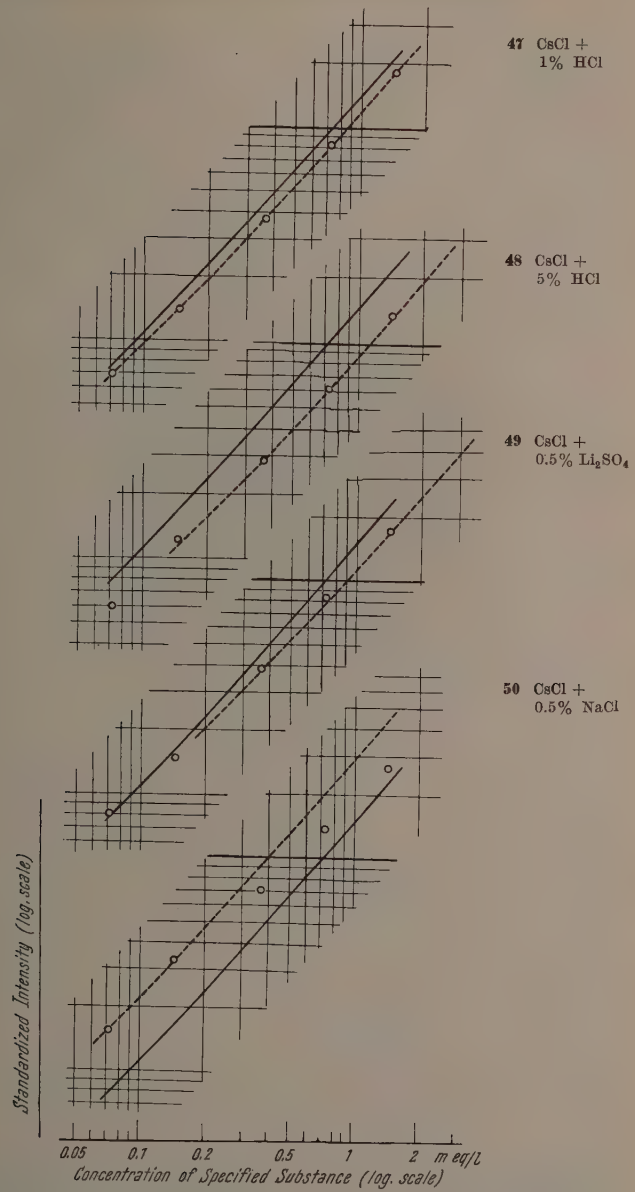

47 CsCl + 1% HCl
48 CsCl + 5% HCl
49 CsCl + 0.5% Li_2SO_4
50 CsCl + 0.5% NaCl
Standardized Intensity (log. scale)
0.05 0.1 0.2 0.5 1 2 m eq/l
Concentration of Specified Substance (log. scale)

Fig. 14. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Cesium Chloride, Part I (Cs 852 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

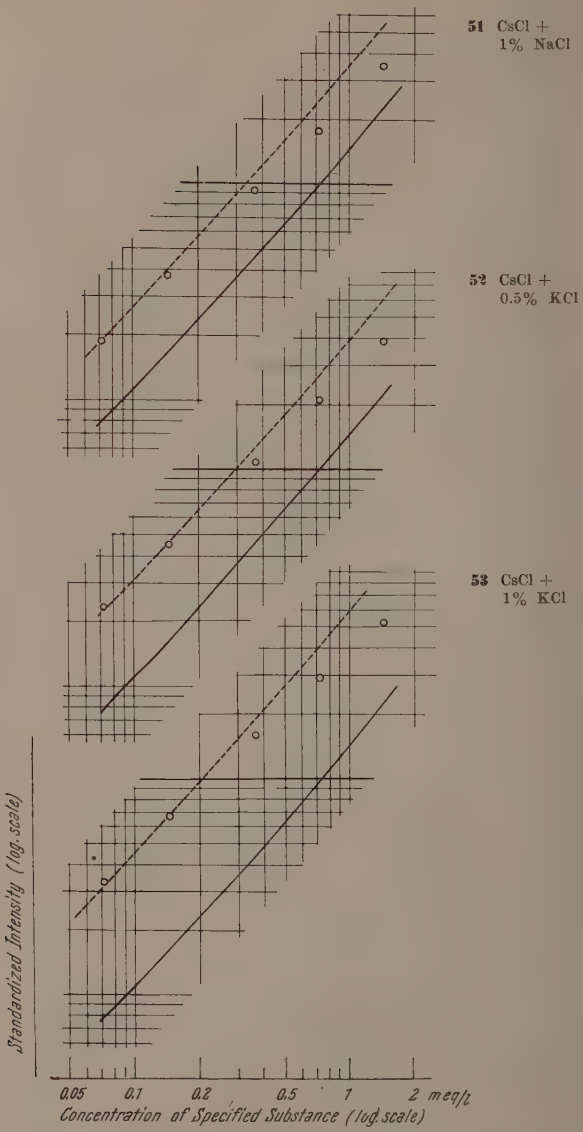


Fig. 15. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Cesium Chloride, Part II (Cs 852 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

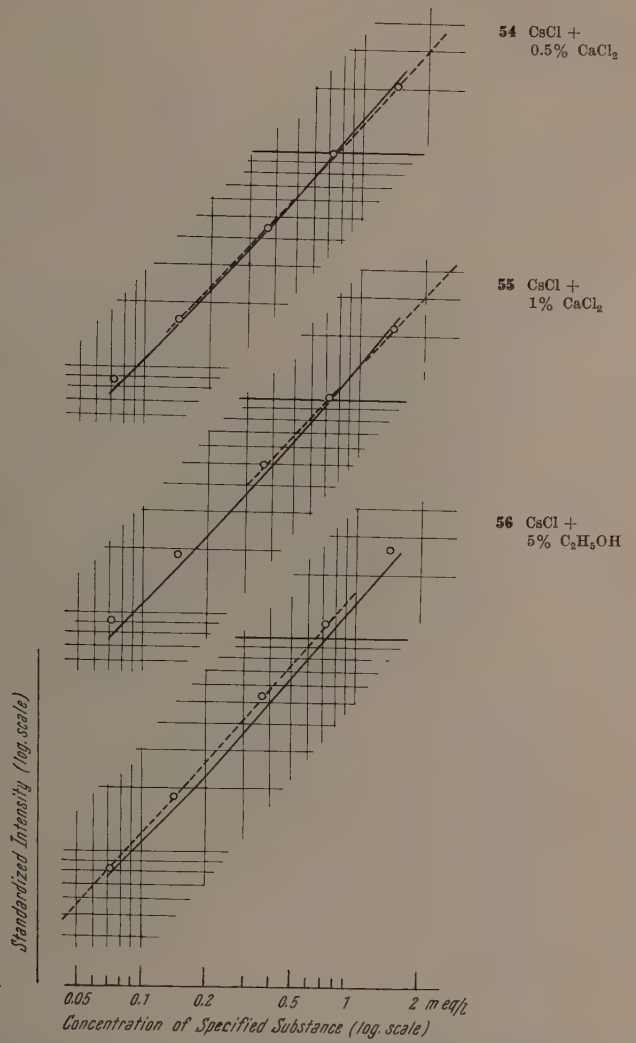


Fig. 16. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Cesium Chloride, Part III (Cs 852 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

a few of the cases where Cs, Ca and Ba salts are the specified substances. These values are tabulated in Table II. In other words our log-log-translation rule has been found to be valid in all cases where Li, Na, K,

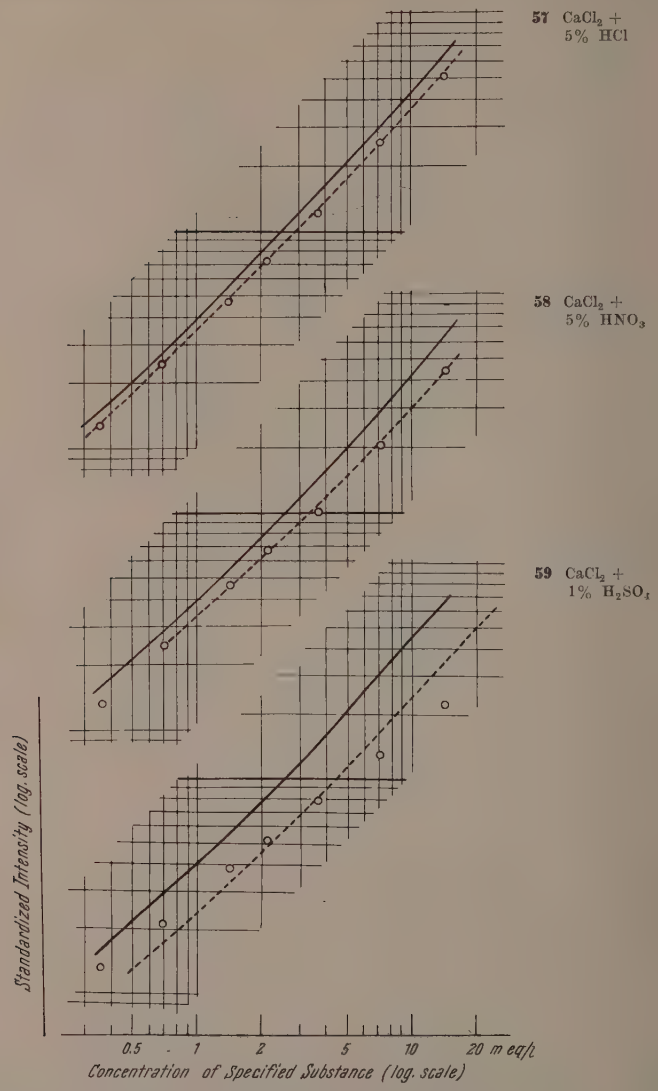


Fig. 17. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part I (CaO 554 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

and Rb salts are the specified substances but its validity is doubtful in some cases where Cs, Ca and Ba salts are the specified substances.

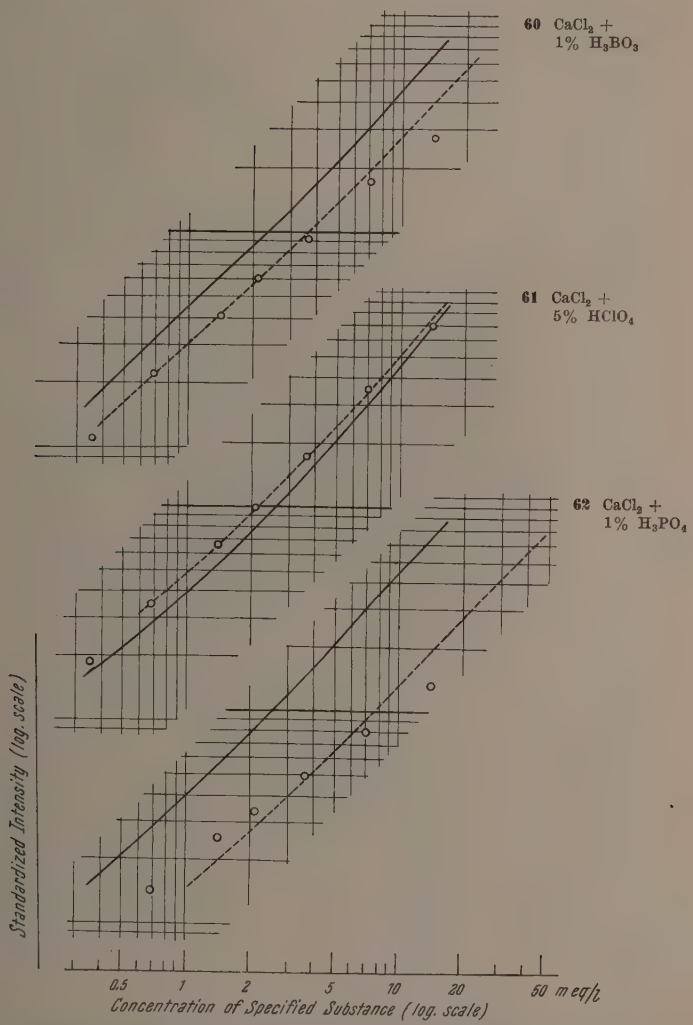


Fig. 18. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part II (CaO 554 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

All the experimental results are summarized in Table II.

For cases where the log-log translation rules does not hold, e. g. where some Cs, Ca and Ba salts are the "specified" substances, two possibilities

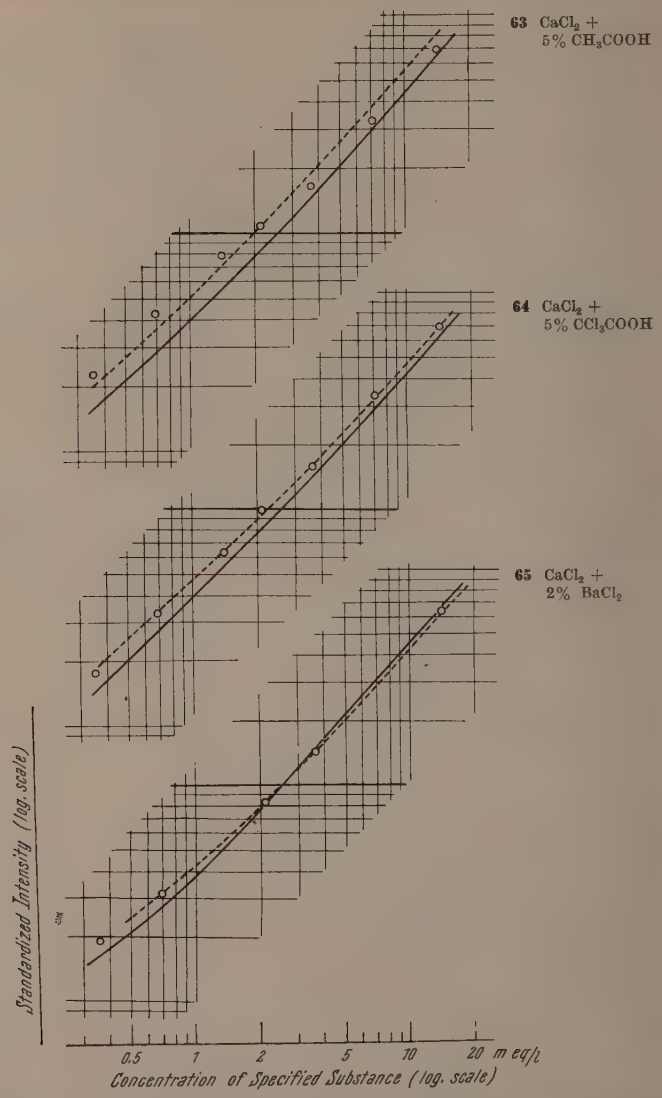


Fig. 19. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part III (CaO 554 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

have been considered; the disagreement may be due to "real" invalidity of the rule or to a narrow limitation of the concentration range investigated;

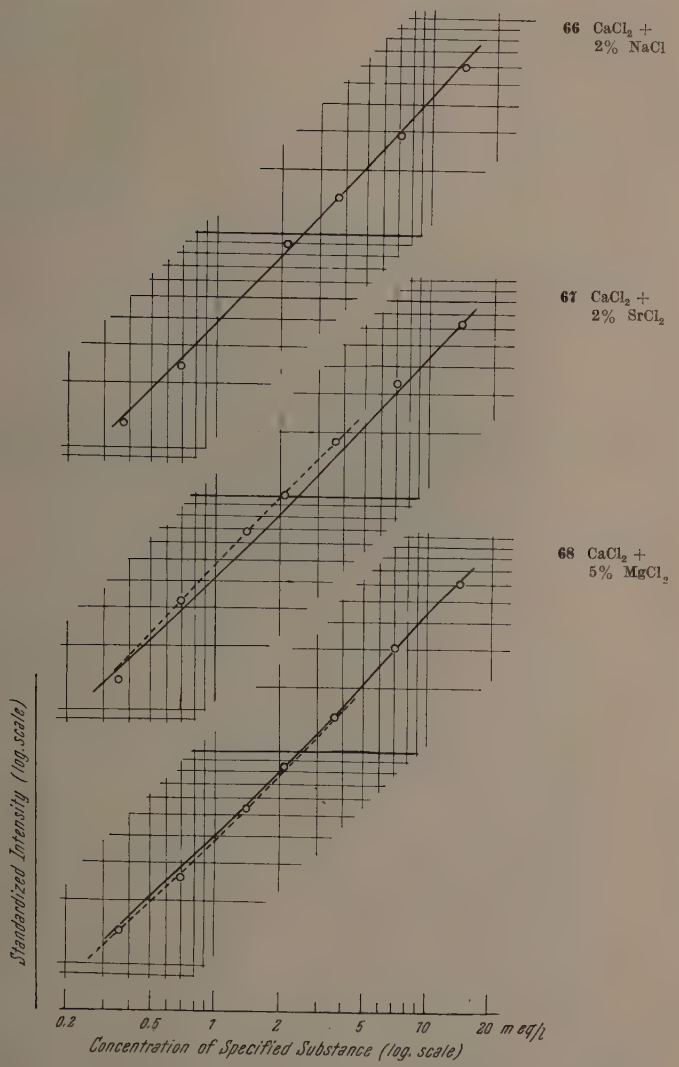


Fig. 20. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part IV (CaO 554 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

that is, the m and n values which should be employed, might be so far from 1.0, corresponding to very large translations, that the observed

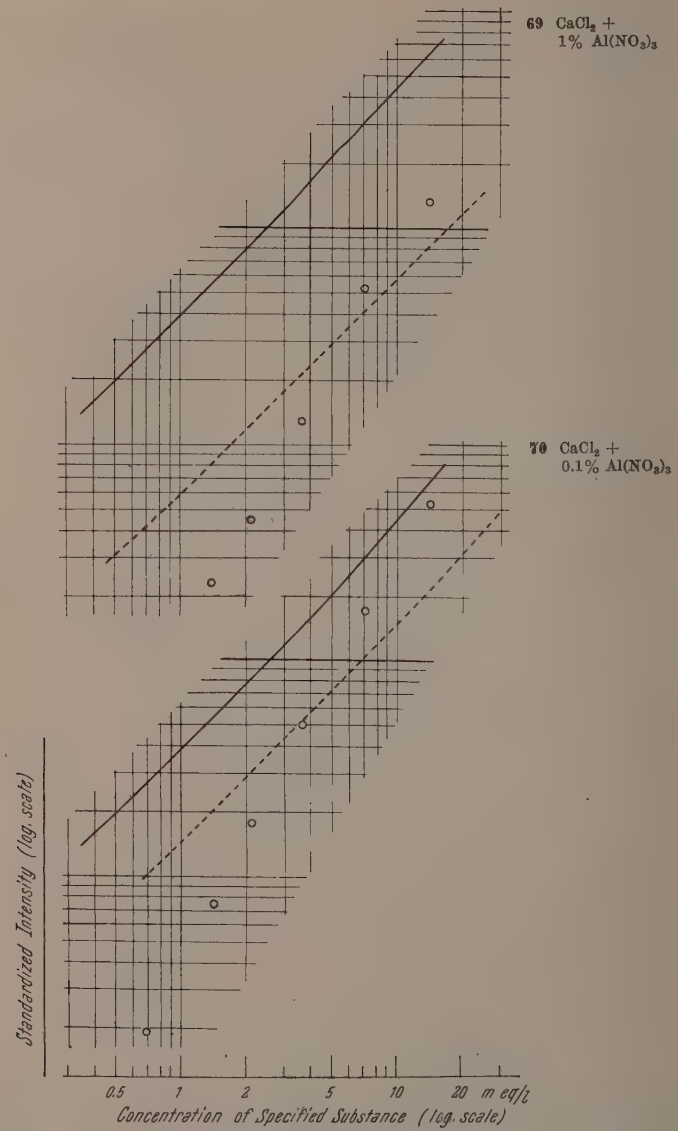


Fig. 21. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part V (CaO 554 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

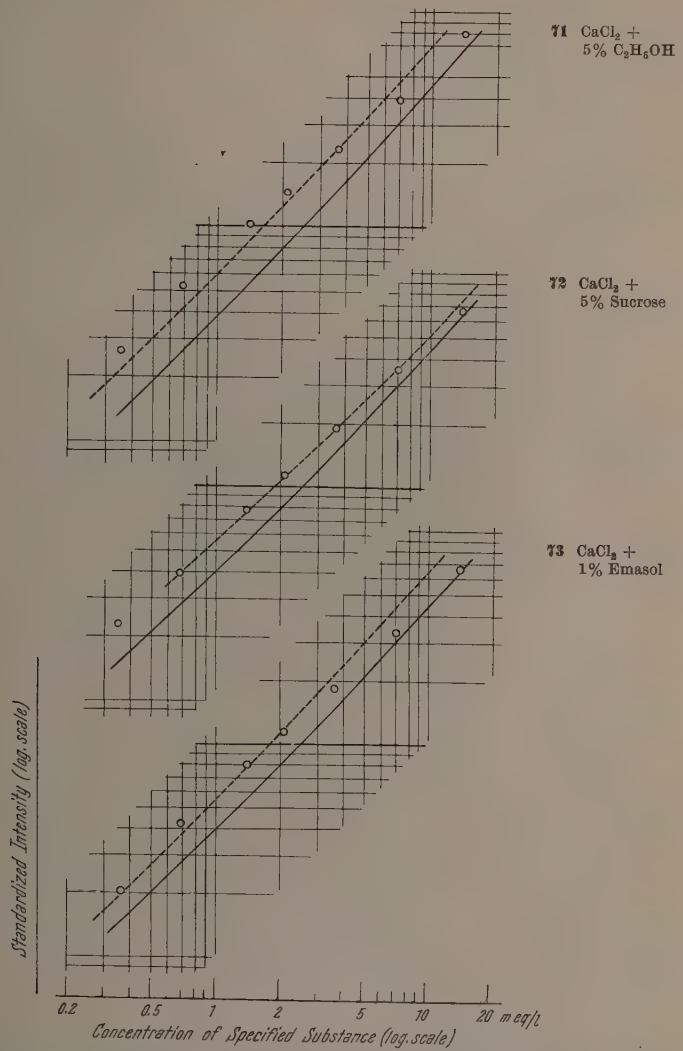


Fig. 22. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part VI (CaO 554 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

portion of the "concomitant" C–I curve should be superimposed on an unobserved portion of the "specified" C–I curve, lying out of the range examined.

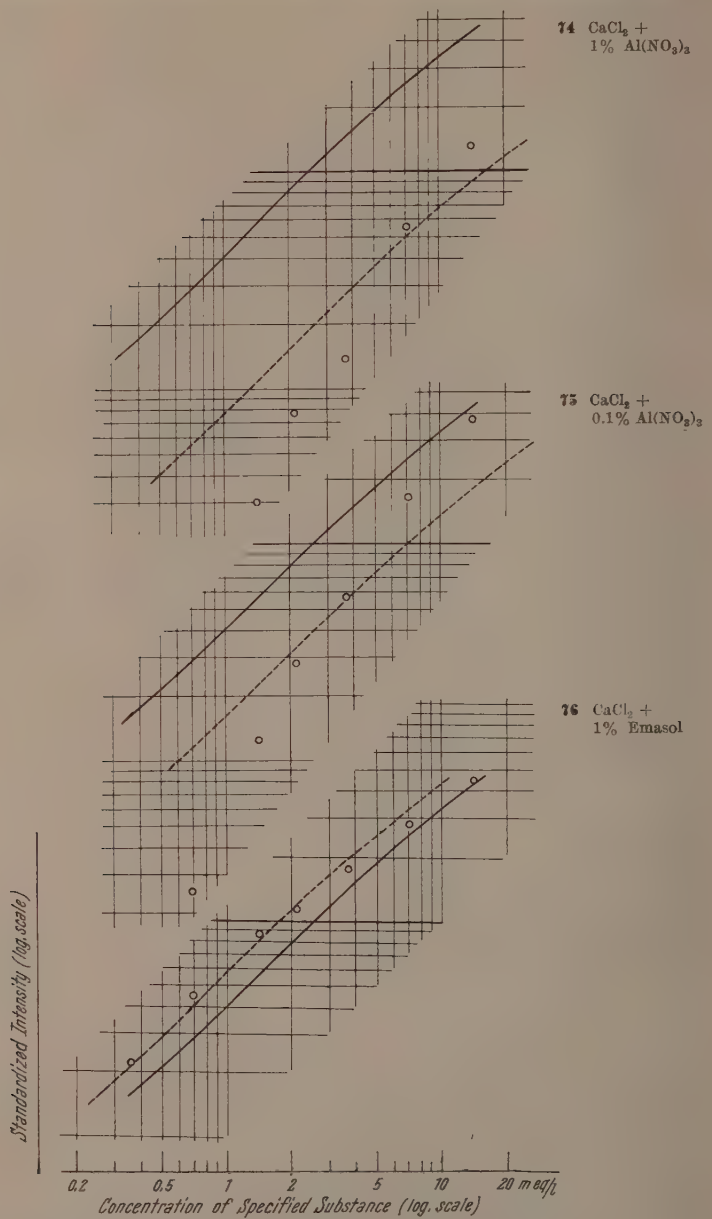


Fig. 23. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Calcium Chloride, Part VII (Ca 422 mμ line). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

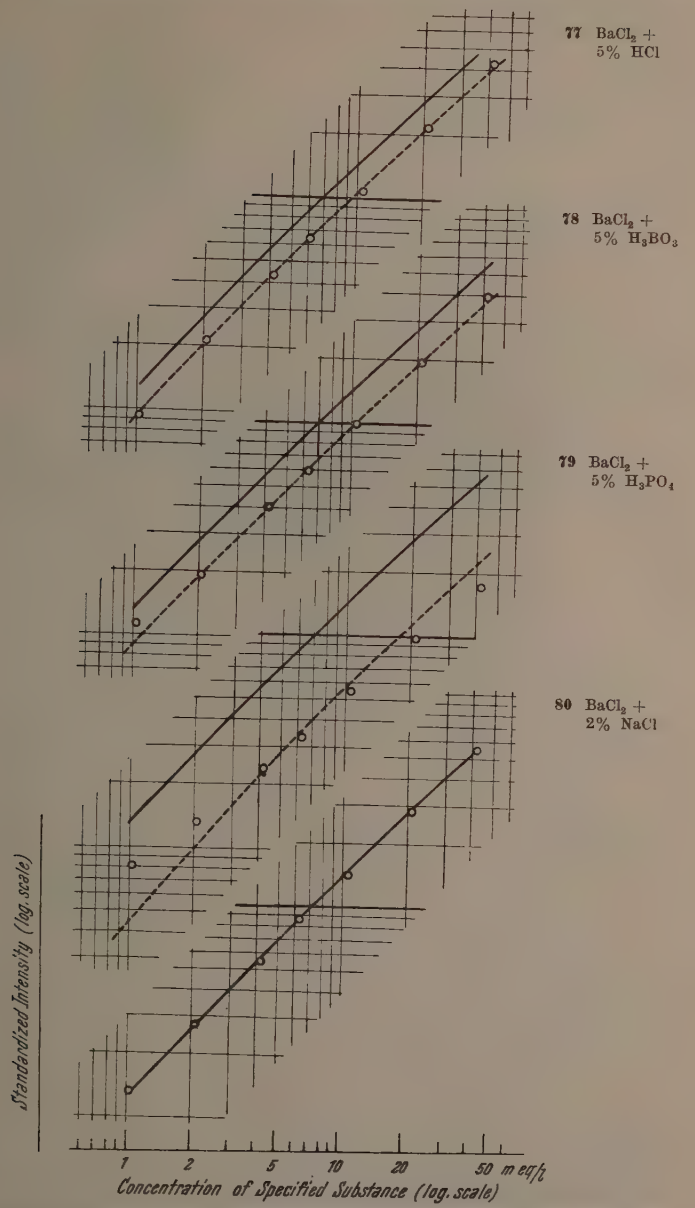


Fig. 24. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Barium Chloride, Part I (BaO 873 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

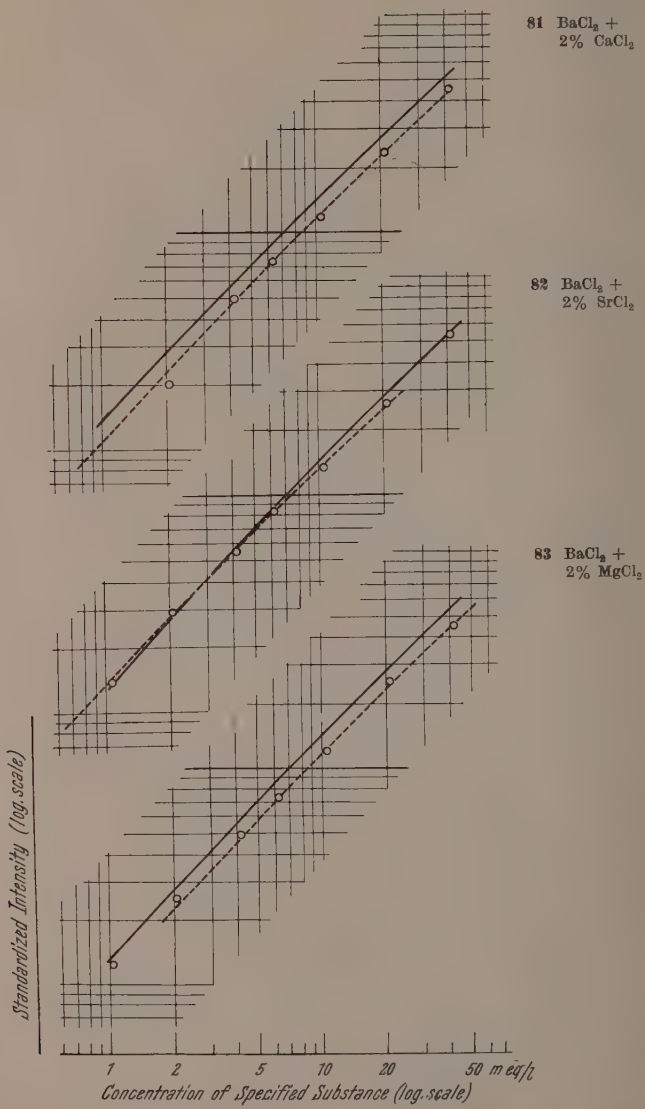


Fig. 25. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Barium Chloride, Part II (BaO 873 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

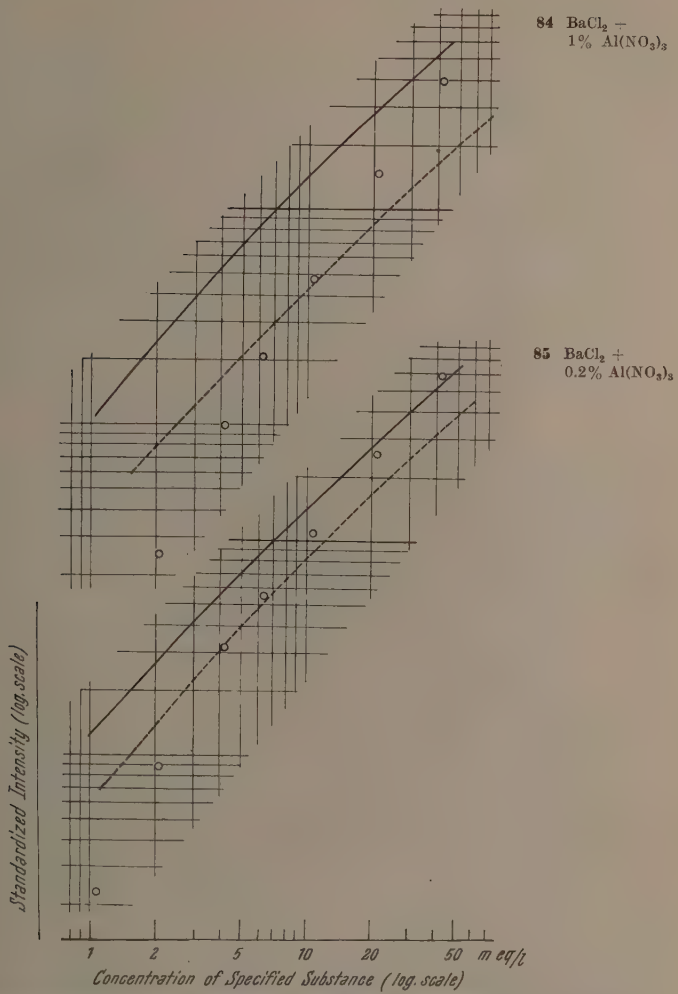


Fig. 26. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Barium Chloride, Part III (BaO 873 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

Further verification of Log-Log Translation Rule

In 1953 *Bauserman* and *Cerney*[1] reported on the interferences of alcohol, sucrose and mixtures of alcohol and sucrose on the analysis lines of sodium, potassium and lithium, and proposed a method for correcting these interferences. From the standpoint of our general rule,

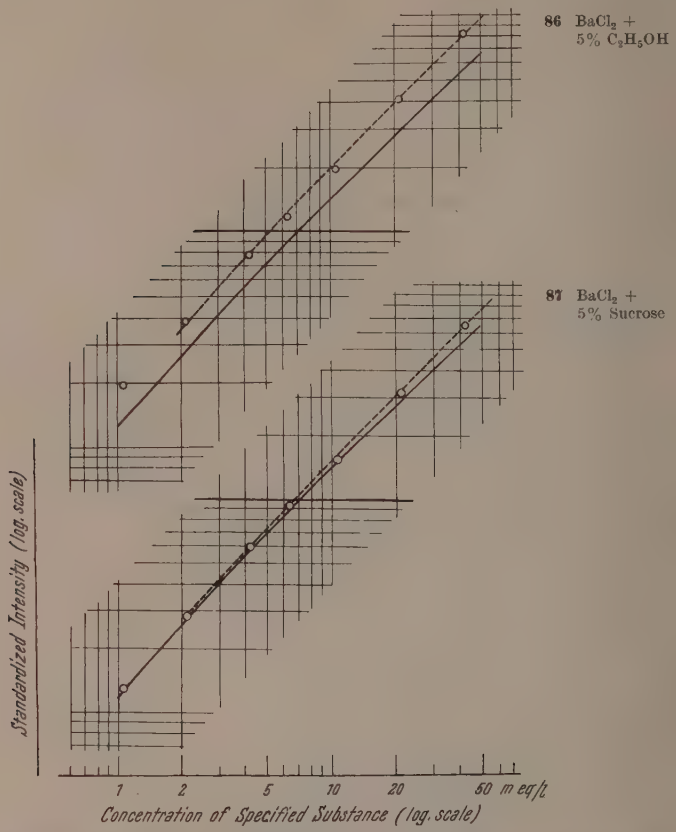


Fig. 27. Multiplicative Interference of Concomitant and Log-Log-Translation Rule for Barium Chloride, Part IV (BaO 873 mμ band). Thick horizontal lines indicate $I = 100$ level

their method would seem to be applicable to cases where n equals 1.0 and the m values for lithium, sodium and potassium are always the same. For their data our log-log translation rule is fairly valid, but n cannot be exactly 1.0 and the value of m is not exactly the same for the three elements.

Positive or negative interfering substances

For certain sets of m and n, a resultant C–I curve may intersect with the original C–I curve. In practice, it follows that a "concomitant" C–I curve may intersect with the "specified" C–I curve, as in, among others, Nos. 1, 3, 6, 10, 13 of our experiments. Such a situation may possibly

arise when the log-log C–I curve is not linear. In such a case deviation of the "concomitant" C–I curve from the "specified" C–I curve may be positive in a certain range of the concentration of the specified substance but negative in an other range. Then a simple statement that "this concomitant causes a positive interference" will be inadequate, because such a statement will not hold either over the whole concentration range or for different burners. For example *Knight*, *Mathis* and *Graham*[2] considered that potassium gave a positive interference with sodium, but on the contrary *Inman*, *Rogers*, and *Fournier*[3] considered its interference negative. The contradiction may result from an intersecting point which would be greatly dependent upon the specific burner and the composition of the samples.

Miscellaneous

By the use of the log-log translation rule some general method of correction for the multiplicative interferences has seemingly become feasible and possibilities are now under investigation in our laboratory.

Variation of the constants m and n depending upon various conditions and concentrations of the components of sample seems an attractive approach since it may elucidate in some way the mechanism of the interferences, but it has so far not been investigated.

Table II. Schema of Experiments and Results

No.	Specified Substance		Concomitant	Log-log-translation rule	Satisfactory charact. constants		Burner used
	Substance	Concn. range m eq/l			m	n	
1	LiCl	2–120	5% HCl	Yes	0.599	1.27	II
2	LiCl	2–120	5% H_2SO_4	Yes	0.680	1.08	II
3	LiCl	2–120	5% H_3PO_4	Yes	0.581	1.34	II
4	LiCl	2–120	2% NaCl	Yes	0.847	1.24	II
5	LiCl	2–120	2% KCl	Yes	0.588	1.78	II
6	LiCl	2–120	2% $CaCl_2$	Yes	0.787	1.19	II
7	LiCl	2–120	5% CH_3COOH	Yes	1.13	1.08	II
8	LiCl	2–120	5% C_2H_5OH	Yes	1.50	1.00	II
9	LiCl	2–81	1% Emasol (Solubilizer)	Yes	1.15	1.02	III
10	NaCl	0.9–22	5% H_3PO_4	Yes	0.568	1.31	I
11	NaCl	0.9–22	5% H_2SO_4	Yes	0.723	1.06	I
12	NaCl	0.9–22	5% HCl	Yes	0.952	1.19	I
13	NaCl	0.9–22	5% HNO_3	Yes	1.20	0.920	I
14	NaCl	0.9–22	5% $HClO_4$	Yes	1.12	0.946	I
15	NaCl	0.9–22	5% CH_3COOH	Yes	1.24	1.05	I

(Continuation of Table II.)

No.	Specified Substance		Concomitant	Log-log-translation rule	Satisfactory charact. constants		Burner used
	Substance	Concn. range m eq/l			m	n	
16	NaCl	0.9–22	5% CCl_3COOH	Yes	0.719	1.21	I
17	NaCl	0.9–22	1% H_3BO_3	Yes	1.02	0.977	I
18	NaCl	0.9–22	3% $(COOH)_2$	Yes	1.13	0.968	I
19	NaCl	0.9–22	0.5% KCl	Yes	1.00	1.12	II
20	NaCl	0.9–22	0.5% $BaCl_2$	Yes	1.21	1.00	II
21	NaCl	0.9–22	3% $MgSO_4$	Yes	1.00	1.00	II
22	NaCl	0.9–22	1% $CaCl_2$	Yes	0.838	1.20	II
23	NaCl	0.9–22	5% C_2H_5OH 3% Sucrose 1% KCl 1% $BaCl_2$	Yes	1.34	1.56	II
24	NaCl	0.9–22	5% C_2H_5OH 3% CH_3COOH 1% $CaCl_2$	Yes	1.21	1.41	II
25	NaCl	0.9–9	5% C_2H_5OH	Yes	1.25	1.09	I
26	NaCl	0.9–9	5% Sucrose	Yes	1.19	0.983	I
27	NaCl	0.6–25	1% Emasol	Yes	1.03	1.06	III
28	KCl	0.3–15	5% HCl	Yes	0.813	1.00	II
29	KCl	0.3–15	1% H_3PO_4	Yes	0.518	1.34	II
30	KCl	0.3–15	5% $HClO_4$	Yes	0.870	1.26	II
31	KCl	0.3–15	5% CCl_3COOH	Yes	0.877	1.07	II
32	KCl	0.7–15	5% CH_3COOH	Yes	1.22	1.02	II
33	KCl	0.3–15	1% NaCl	Yes	2.51	0.713	II
34	KCl	0.3–15	1% $CaCl_2$	Yes	1.18	0.980	II
35	KCl	0.3–15	5% C_2H_5OH	Yes	1.26	1.00	II
36	KCl	0.3–15	1% Emasol	Yes	1.03	1.12	III
37	RbCl	0.1–2	1% HCl	Yes	0.592	1.34	II
38	RbCl	0.1–2	5% HCl	Yes	0.457	1.66	II
39	RbCl	0.1–2	1% NaCl	Yes	0.321	0.603	II
40	RbCl	0.1–2	0.5% KCl	Yes	0.476	0.509	II
41	RbCl	0.1–2	1% KCl	Yes	0.397	0.665	II
42	RbCl	0.1–2	0.5% $CaCl_2$	Yes	0.952	1.05	II
43	RbCl	0.1–2	1% $CaCl_2$	Yes	0.461	2.20	II
44	RbCl	0.1–2	0.5% Li_2SO_4	Yes	1.00	0.835	II
45	RbCl	0.2–2	1% Li_2SO_4	Yes	1.00	0.810	III
46	RbCl	0.1–2	5% C_2H_5OH	Yes	0.500	2.26	II
47	CsCl	0.07–1.4	1% HCl	Yes	0.962	0.925	II
48	CsCl	0.07–1.4	5% HCl	Yes	0.336	2.18	II
49	CsCl	0.07–1.4	0.5% Li_2SO_4	Yes	0.412	3.35	II
50	CsCl	0.07–1.4	0.5% NaCl	No	—	—	II
51	CsCl	0.07–1.4	1% NaCl	No	—	—	II
52	CsCl	0.07–1.4	0.5% KCl	No	—	—	II
53	CsCl	0.07–1.4	1% KCl	No	—	—	II
54	CsCl	0.07–1.4	0.5% $CaCl_2$	Yes	0.50	2.25	II
55	CsCl	0.07–1.4	1% $CaCl_2$	Yes	0.175	7.6	II
56	CsCl	0.07–1.4	5% C_2H_5OH	Yes	1.64	0.682	II

(Continuation of Table II.)

No.	Specified Substance		Concomitant	Log-log-translation rule	Satisfactory charact. constants		Burner used	
	Substance	Concn. range m eq/l			m	n		
57	$CaCl_2$	0.3–14	5% HCl	Yes	0.585	1.50	II	
58	$CaCl_2$	0.3–14	5% HNO_3	Yes	0.252	2.93	II	
59	$CaCl_2$	0.3–14	1% H_2SO_4	No	—	—	II	
60	$CaCl_2$	0.3–14	1% H_3BO_3	No	—	—	II	
61	$CaCl_2$	0.3–14	5% $HClO_4$	Yes	0.543	2.21	II	
62	$CaCl_2$	0.3–14	1% H_3PO_4	No	—	—	II	
63	$CaCl_2$	0.3–14	5% CH_3COOH	No	—	—	II	
64	$CaCl_2$	0.3–14	5% CCl_3COOH	Yes	0.735	1.68	II	
65	$CaCl_2$	0.3–14	2% $BaCl_2$	Yes	0.625	1.67	II	a
66	$CaCl_2$	0.3–14	2% NaCl	Yes	3.06	0.321	II	
67	$CaCl_2$	0.3–14	2% $SrCl_2$	Yes	5.32	0.200	II	
68	$CaCl_2$	0.3–14	5% $MgCl_2$	Yes	1.51	0.652	II	
69	$CaCl_2$	0.3–14	1% $Al(NO_3)_3$	No	—	—	III	
70	$CaCl_2$	0.3–14	0.1% $Al(NO_3)_3$	No	—	—	III	
71	$CaCl_2$	0.3–14	5% C_2H_5OH	No	—	—	II	
72	$CaCl_2$	0.3–14	5% Sucrose	Yes	0.446	2.96	II	
73	$CaCl_2$	0.3–14	1% Emasol	No	—	—	III	
74	$CaCl_2$	0.3–14	1% $Al(NO_3)_3$	No	—	—	III	
75	$CaCl_2$	0.3–14	0.1% $Al(NO_3)_3$	No	—	—	III	b
76	$CaCl_2$	0.3–14	1% Emasol	No	—	—	III	
77	$BaCl_2$	1–42	5% HCl	Yes	1.00	0.75	II	
78	$BaCl_2$	1–42	5% H_3BO_3	Yes	0.92	0.74	II	
79	$BaCl_2$	1–42	5% H_3PO_4	No	—	—	II	
80	$BaCl_2$	1–42	2% NaCl	Yes	1.00	1.00	II	
81	$BaCl_2$	1–42	2% $CaCl_2$	Yes	1.79	0.469	II	
82	$BaCl_2$	1–42	2% $SrCl_2$	Yes	4.46	0.216	II	
83	$BaCl_2$	1–42	2% $MgCl_2$	Yes	0.676	1.31	II	
84	$BaCl_2$	1–42	1% $Al(NO_3)_3$	No	—	—	III	
85	$BaCl_2$	1–42	0.2% $Al(NO_3)_3$	No	—	—	III	
86	$BaCl_2$	1–42	5% C_2H_5OH	Yes	0.347	3.96	II	
87	$BaCl_2$	1–42	5% Sucrose	Yes	0.521	2.07	II	

a: measurement on CaO 554 mμ band b: measurement on Ca 422.7 mμ line

Acknowledgment

Our thanks are due to Professor Dr. *M. Ishibashi* and Mr. *T. Hara* of Kyoto University for their courtesy of offering precious pure rubidium and caesium salts. We are very grateful to Mr. *S. Kume* who made innumerable suggestions for improving our approach to the subject. We are also indebted to Mr. *K. Takahashi* and Mr. *S. Terasaka* who contributed greatly to the preliminary research. Finally, we wish to express our appreciation of the great help of Mrs. *Fukushima* in putting various experimental data in order.

Summary

Interference with Li, Na, K, Rb, Cs, Ca and Ba radiations of other constituents ("concomitants") has been comprehensively surveyed by the Beckman DU quartz spectrophotometer with 9200 flame attachment and 4030 acetylene-oxygen burner.

The "specified" C–I curve, the "concomitant" C–I curve, and "additive" and "multiplicative" interferences have been defined.

It has been found that a "rule of log-log translation" can be applied to many multiplicative interferences. In such cases the multiplicative interferences can be characterized by two constants m and n, and "concomitant" C–I curves can be expresses mathematically as $I = n \cdot f_{(m \cdot C)}$ where $I = f_{(C)}$ is the functional expression of the "specified" C–I curve.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines Beckman-DU-Quarzspektrophotometers mit Zubehör 9200 für Flammenphotometrie und Acetylen-Sauerstoff-Brenner 4030 wurde die Beeinflussung der Emission von Li, Na, K, Rb, Cs, Ca und Ba durch andere Lösungsbestandteile (Begleitstoffe) eingehend untersucht. Die Konzentrations-Intensitäts-Kurve (C I-Kurve) der zu bestimmenden Substanz, die C-I-Kurve der Begleitstoffe, additive und multiplikative Beeinflussung wurden definiert. Es wurde festgestellt, daß sich ein „Gesetz der Log-log-Übertragung" auf viele multiplikative Störungen anwenden läßt. In diesem Fall können solche Störungen durch zwei Konstanten m und n gekennzeichnet werden. Die C–I-Kurven der Begleitstoffe können mathematisch durch $I = n \cdot f_{(m \cdot C)}$ ausgedrückt werden, wobei $I = f_{(C)}$ die Funktion der C–I-Kurve der zu bestimmenden Substanz darstellt.

Résumé

1° Les perturbations apportées par la présence de constituants étrangers («concomitants») aux spectres de Li, Na, K, Rb, Cs, Ca et Ba ont été l'objet d'une étude approfondie à l'aide du spectrophotomètre Beckman DU à quartz équipé du dispositif à flamme 9200 et du brûleur à acétylène-oxygène 4030.

2° On a défini la courbe C–I normale, la courbe C–I avec élément concomitant ainsi que les perturbations additives et multiplicatives.

3° On a montré qu'une «règle de translation log-log» est applicable à de nombreuses perturbations multiplicatives. Celles-ci peuvent alors être caractérisées par deux constantes m et n et les courbes C–I «concomitantes» peuvent être représentées mathématiquement par une fonction $I = n \cdot f_{(m \cdot C)}$ telle que $I = f_{(C)}$ soit la représentation fonctionnelle de la courbe C–I «normale».

References

[1] *H. M. Bauserman* and *R. R. Cerney*, Analyt. Chemistry **25**, 1821 (1953).

[2] *S. B. Knight, W. C. Mathis* and *J. R. Graham*, Analyt. Chemistry **23**, 1704 (1951).

[3] *W. R. Inman, R. A. Rogers* and *J. A. Fournier*, Analyt. Chemistry **23**, 482 (1951).

Aus den Forschungslaboratorien des Staatlichen Alkoholmonopols, Helsinki, Finnland

Ein Spezialtrockenschrank zum Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen

Von

Peter Neuenschwander und **Risto J. Peltonen**

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Juli 1956)

Das Trocknen und Entwickeln von Papierchromatogrammen erfordert einen Trockenschrank spezieller Konstruktion, damit die hierzu erforderlichen Arbeiten möglichst rationell und mit kleinstem Zeitaufwand durchgeführt werden können. Zudem ist es – um reproduzierbare Endergebnisse zu erhalten — wichtig, daß die Behandlung der Papiere im Trockenschrank bei gleichen Bedingungen, vor allem bei einer Temperatur konstanter Höhe durchgeführt werden kann. Wir haben daher versucht, einen den im folgenden aufgeführten Anforderungen genügenden Trockenschrank zu entwickeln.

Die Papiere bis zum vollen Format von 62 × 62 cm sollen an Glasstäben hängend in den Schrank eingebracht werden können. Die Erwärmung der Chromatogramme soll über ihre ganze Fläche gleichmäßig erfolgen. Die Wärmekapazität des Schrankes soll im Interesse möglichst kurzer Abkühlzeiten gering gehalten werden. Die Temperatur soll thermostatisch in den Grenzen von ± 1 bis 2° C gehalten werden können. Zur Entfernung übelriechender Dämpfe soll der Schrank ganz geschlossen und eine Vorrichtung eingebaut sein, die es gestattet, die Lösungsmittel-, Phenol- und Pyridindämpfe möglichst rasch und vollständig aus dem Schrank zu entfernen und ins Freie wegzuführen. Es soll eine Möglichkeit vorgesehen werden, die Luft innerhalb des Schrankes umzuwälzen und mit der gleichen Anordnung Frischluft unter vorheriger Erwärmung einzublasen. Alle mit aggressiven Dämpfen in Berührung kommenden Teile sollen aus widerstandsfähigem Material gefertigt werden. Die zum Betrieb notwendigen Elemente — vor allem die elektrischen Heizkörper — sollen für den Fall einer Reparatur leicht und ohne große

Ausbauarbeit zugänglich sein. Die Bedienungselemente sollen möglichst zusammengefaßt und so geschaltet werden, daß Fehlbedienungen aus-

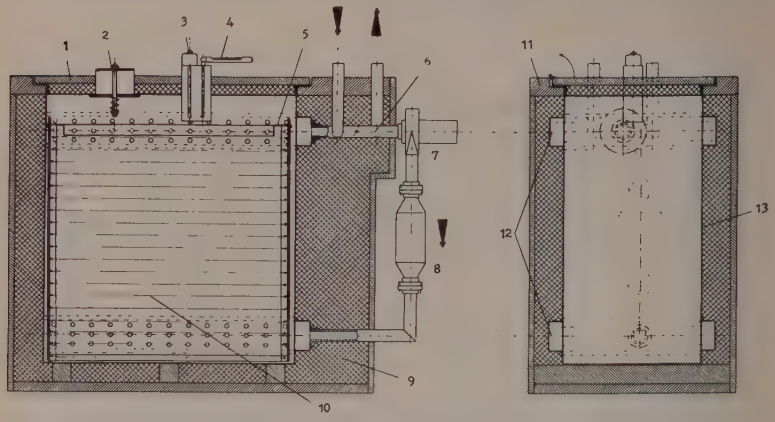


Abb. 1. Trockenschrank im Schnitt
1 Klappdeckel, *2* Sicherheitsventil, *3* Thermostat, *4* Thermometer, *5* Heizungsträger, *6* Umsteuerventil mit Zu- und Abluftstutzen, *7* Umwälzventilator, *8* Lufterhitzer, *9* Steinwolle als Wärmeisolation, *10* Heizdrähte, *11* Holzgehäuse, *12* Luftkanäle, *13* Kasten aus rostfreiem Stahlblech

geschlossen sind. Betriebssicherheit und ein Schutz gegen eventuelle Lösungsmittelexplosionen sollen gewährleistet werden. Der Temperaturbereich sollte von Zimmertemperatur bis zu einer oberen Grenze von etwa 150° C reichen.

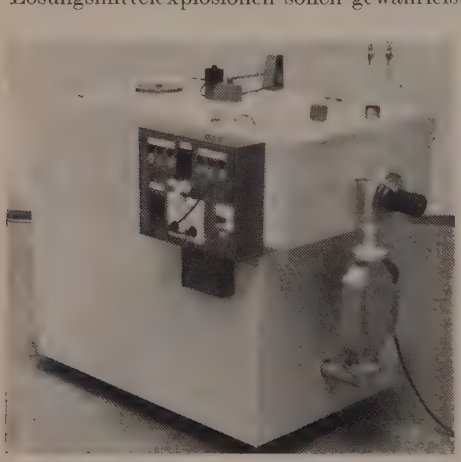


Abb. 2. Gesamtansicht

Technische Beschreibung

Der eigentliche Trocknungsraum besteht aus einem oben offenen Kasten aus geschweißtem, rostfreiem Stahlblech mit den inneren Abmessungen von 1050 × 950 × × 500 mm (Abb. 1 und 2). An den beiden Längsseiten und einer Schmalseite sind außen Luftkanäle von rechteckigem Querschnitt mit einer lichten Weite von 150 × 50 mm aufgeschweißt. Die Luftzu- bzw. -abführungskanäle stehen an den beiden Längsseiten mit je 39 Bohrungen von 25 mm ⌀ mit dem Kasteninnern in Verbindung. Im mittleren Teil der an der einen Schmalseite entlangführenden

Luftkanäle sind Flanschen zum Anschluß der Rohre an den Ventilator bzw. an den Lufterhitzer aufgeschweißt. Der Stahlblechkasten ist zwecks guter Wärmeisolation mit einer allseitigen Schicht von Steinwolle von 10 bis 20 cm

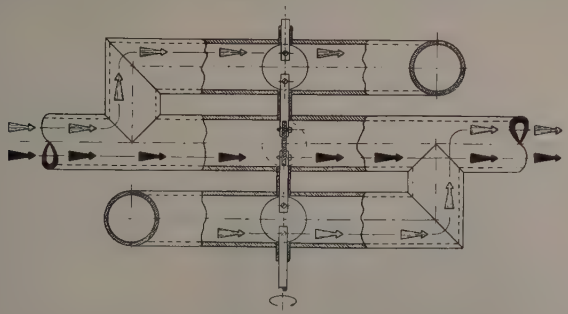


Abb. 3. Umsteuerventil im Schnitt. Die Wege der Luft beider Betriebsfälle sind durch Pfeile angedeutet

Dicke umgeben und in einem Holzgehäuse untergebracht. Der Trockenschrank läuft auf schwenkbaren Rollen, so daß er leicht verschoben werden kann.

Den oberen Abschluß des Kastens bildet ein Klappdeckel aus Holz mit innen aufgeschraubter Stahlblechwanne; der dadurch gebildete Hohlraum ist wiederum mit Steinwolle ausgefüllt.

Im Deckel wurde zum Schutze des Trockenschrankes bei eventuellen Explosionen von Lösungsmittel-Luftgemischen ein durch leichten Federdruck dicht gehaltenes Sicherheitsventil von großer lichter Weite angebracht. Daneben befindet sich das in die Stahlblechwanne eingeschweißte, gelochte Schutzgehäuse für Thermometer und Thermostat, das bei geschlossenem Deckel bis knapp über die Auflage für die Glasstäbe in den Trocknungsraum reicht. Die Abdichtung des Klappdeckels gegenüber dem Kasten erfolgt einerseits durch einen auf dem Deckelrand aufgeklebten Asbestschnurwickel und anderseits durch auf dem Kastenrand befestigte Asbestkartonstreifen. Der Deckel des Schrankes kann mit zwei Riegeln fest auf seine Dichtungen aufgepreßt werden. In geöffnetem Zustande liegt der Deckel in seiner Endlage einem kräftigen Anschlag auf.

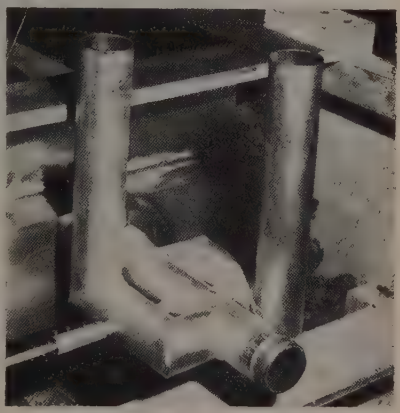


Abb. 4. Umsteuerventil vor dem Zusammenbau. Links unten die Betätigungswelle

Das Umsteuerventil und der Umwälzventilator

Anschließend an den oberen (Abluft-) Kanal findet sich die von außen bedienbare Umsteuerventilkombination mit den durch die Holzverschalung reichenden Zu- und Abluftstutzen (Abb. 3 und 4). Diese aus Stahlrohren

geschweißte Kombination enthält in den drei parallelgeführten Rohrstücken auf einer gemeinsamen Welle drei Ventilklappen, von denen die beiden äußeren gegenüber der mittleren um 90° versetzt angeordnet sind, so daß in der einen Stellung der Welle die beiden außenliegenden Rohrstücke gesperrt, das Innenliegende dagegen frei ist (Betriebszustand „Umwälzen"). Bei einer Drehung der Bedienungswelle um 90° stellt sich zwangsläufig der zweite Betriebszustand ein, indem die außenliegenden Ventile geöffnet, das innere hingegen geschlossen wird (Betriebszustand „Spülen"). Die mit einem Zwischenstück verlängerte Betätigungswelle ist durch das Holzgehäuse und den Schaltkasten hindurch nach außen geführt (Abb. 7 und 8). Mit der beschriebenen Kombination lassen sich auf einfache Weise die geforderte Umschaltmöglichkeit von Umwälzbetrieb auf Betrieb mit Einblasen von Frischluft erreichen. Für die Wegführung übelriechender Dämpfe ist für den aus dem Gehäuse austretenden Abluftstutzen ein passender Metallschlauch vorgesehen, der in eine Ventilationsöffnung oder in eine Abzugskapelle eingeführt werden kann.

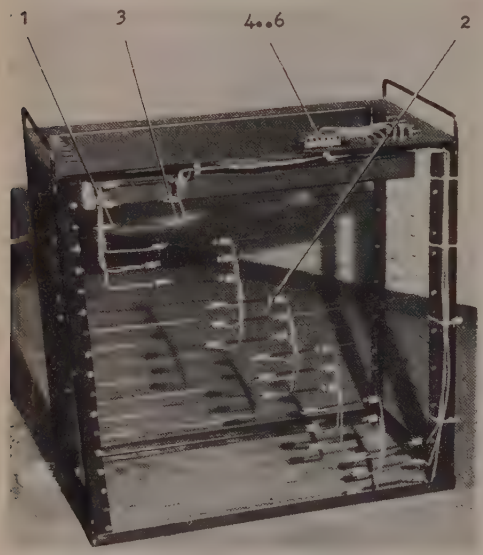


Abb. 5. Heizeinsatz, Gesamtansicht
1 Isolierkörper, *2* Spiralfedern, *3* Lüsterklemmen, *4*...*6* Anschlußklemmen

Am mittleren Rohrende des Umsteuerventils ist außerhalb der Holzverschalung mittels Flanschen der Umwälzventilator angebracht. Es handelt sich dabei um ein mit einem passenden Motor versehenes Radialgebläse der Art, wie sie in Kriegszeiten zum Anblasen der Auto-Holzgasgeneratoren Verwendung fanden.

Der Heizeinsatz

Im Innern des oben beschriebenen Stahlblechkastens befindet sich der herausnehmbare Heizeinsatz, der gleichzeitig zur Aufnahme der an Glasstäben hängenden Chromatogramme eingerichtet ist (Abb. 5).

Der Heizeinsatz besteht im wesentlichen aus einem leichten Rahmen aus Rundstahl und oben angeschweißten, L-förmig gebogenen Schutzblechen aus rostfreiem Stahl, in deren Schmalseiten je sechs Schlitze zur Aufnahme der Glasstäbe eingeschnitten sind. An den vier senkrechten Rundstahlstäben sind in einem Winkel von 45° nach innen weisende Stahlblechstreifen mittels kleiner Befestigungsschellen angebracht; jeder dieser Streifen ist mit 18, in entsprechende Bohrungen mittels „Araldit" heißhärtend eingekitteten, keramischen Durchführungen versehen. Diese Durchführungen dienen der

Halterung und Isolation der ausgespannten Heizdrähte. Die einzelnen Heizdrähte — verwendet wurde „Kanthal"-D-Band (1,5 × 0,1 mm) — sind jeweils um den ganzen Rahmen herum durch die Durchführungen geschlauft und bilden somit einen geschlossenen Ring. Zwischen Anfang und Ende jedes Heizdrahtes ist isoliert mittels keramischen Ringen eine Spiralfeder von etwa 500 g Zugkraft eingesetzt, die die dauernde Straffhaltung des Drahtes gewährleistet. Die Verbindung der je sechs einzelnen Ringheizleitungen zu einer Gruppe geschieht durch Lüsterklemmen und mit Isolierperlen bewehrten Drähten. Im Heizeinsatz sind drei unabhängig voneinander zuschaltbare Heizgruppen angeordnet, von denen jede eine Leistungsaufnahme von 370 W aufweist. Die oberen Schutzblechwinkel, deren senkrechte Flächen über die obersten Heizdrähte heruntergezogen sind, verhindern beim Einlegen der Glasstäbe ein Berühren der eventuell spannungführenden Heizdrähte. Die Anschlüsse der drei Heizgruppen sind wiederum durch in die Abdeckbleche eingekittete keramische Durchführungen nach oben herausgeführt und an die Anschlußklemmen weitergeleitet. Die Verbindung des Heizeinsatzes mit den Schaltorganen außerhalb des Gehäuses geschieht über kurze, mit Isolierperlen bewehrte Drähte an eine in einer Ausbuchtung des Stahlblechkastens verdeckt angeordnete und isoliert durchgeführte Reihe von Anschlußschrauben. Die Anordnung in einer Bucht wurde einerseits aus Platzgründen und anderseits im Interesse einer Verminderung der Berührungsgefahr getroffen. Über einen separaten Leiter ist der Heizeinsatz zuverlässig mit Masse und damit mit Erde verbunden. Nach dem Lösen der Anschlußklemmen kann der Heizeinsatz als ganzes aus dem Kasten herausgehoben werden.

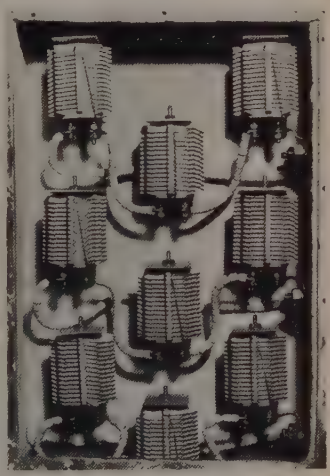


Abb. 6. Heizelemente im Lufterhitzer

Der Lufterhitzer

Am druckseitigen Rohrstück des Ventilators ist das Lufterhitzergehäuse angeflanscht. Dieses aus rostfreiem Stahlblech geschweißte und mit einem aufschraubbaren Deckel versehene Gehäuse trägt auf seiner Innenseite, an der rückseitigen Wand versetzt angeordnete, winkelförmig gebogene Blechstreifen als Halterung für die keramischen Heizelemente (Abb. 6). Das Innere des Lufterhitzers ist mit dickem Asbestkarton zur Wärmeisolation ausgekleidet. Die Heizelemente — verwendet wurden keramische Hochfrequenz-Spulenkörper mit einer Bewicklung aus „Kanthal"-D-Band (0,8 × 0,1 mm) — sind in Gruppen von je drei Stück in Serieschaltung zusammengefaßt. Der ganze Lufterhitzer enthält drei unabhängig voneinander zuschaltbare Heizgruppen von je 530 W Leistungsaufnahme. Die Anschlüsse der drei Heizgruppen sind durch isolierte Führungen durch das Stahlblechgehäuse nach außen geführt. Die außenliegenden Anschlußschrauben sind mit einem separaten Schutzgehäuse gegen unbeabsichtigte

Berührung gesichert. Über ein am unteren Ende des Lufterhitzergehäuses angeflanschtes, abgewinkeltes Rohr wird die Verbindung mit dem unteren (Zuluft-) Kanal hergestellt.

Der Schaltkasten

In einem an der Längsseite des Holzgehäuses angeordneten Schaltkasten sind sämtliche Bedienungselemente untergebracht (Abb. 7 und 8). Der

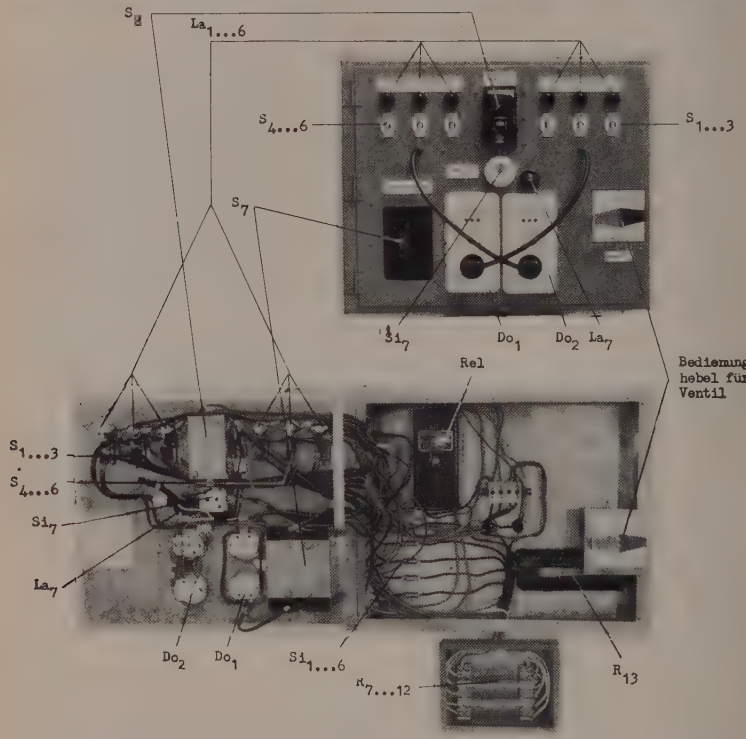


Abb. 7. Frontseite des Schaltkastens mit allen Bedienungselementen

Abb. 8. Schaltkasten geöffnet, der Teil links zeigt die Rückseite des Bedienungsfeldes. Unten das Gehäuse der Spannungsteilwiderstände

Schaltkasten ist mit einer durch Schrauben verschlossenen und an Scharnieren schwenkbaren Türe ausgerüstet; damit sind alle in der Türe und im Kasten angeordneten Bedienungselemente leicht zugänglich. Das Bedienungsfeld enthält die Heizgruppenschalter, die Kontrollampen, den Ventilatorschalter, den Hauptschalter, die Hauptsicherung und vier Steckdosen, von denen je zwei parallelgeschaltet sind. Die eine Steckdosengruppe (Do_1 im Schaltbild Abb. 9) ist über die Hauptsicherung (Si_7) und den Hauptschalter (S_8) direkt mit dem 220-V-Netz verbunden, während die zweite (Do_2) die Netzspannung über die Kontakte des ebenfalls im Schaltkasten untergebrachten,

von dem im Deckel angeordneten Thermostaten (*Th*) gesteuerten Hitzdrahtrelais (*Rel*) zugeführt erhält. Den Heizgruppen der Schrank- und Lufterhitzerheizung ist je ein kurzes Kabelstück mit zweipoligen Steckern (St_1 und St_2) zugeordnet; dies gestattet, die Heizungen wahlweise direkt am Netz oder aber über den Thermostaten zu betreiben, so daß es z. B. möglich ist, nur einen Teil der erforderlichen Heizleistung über den Thermostaten und das Relais schalten zu lassen. Der Ventilatorschalter (S_7) ist dreipolig ausgeführt, wobei über den dritten Anschluß ein Leiter der Lufterhitzerheizung ($R_{1...3}$) geführt ist, so daß die Lufterhitzerheizung nur dann eingeschaltet werden kann, wenn der Ventilator in Betrieb steht. Mit dieser Anordnung soll

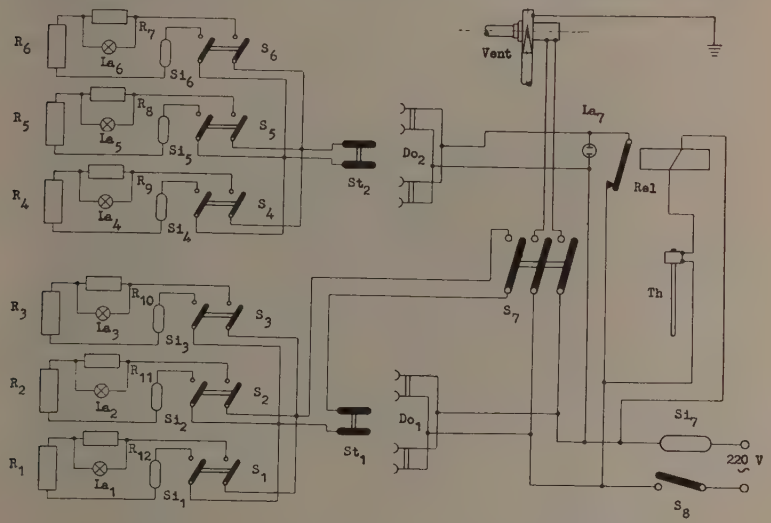


Abb. 9. Vereinfachtes Prinzipschaltbild des elektrischen Teiles

verhindert werden, daß bei einer eventuellen Fehlbedienung durch die relativ große Heizleistung des Lufterhitzers eine Überhitzung und Zerstörung seiner Heizelemente eintreten kann. Im Innern des Schaltkastens befindet sich ein Regulierwiderstand (R_{13}), mit dessen Hilfe die Drehzahl des Ventilators so eingeregelt werden kann, daß die im Schrank umgewälzte Luftmenge die eingehängten Chromatogramme gerade nicht zum Flattern bringt. Im weiteren finden sich im Schaltkasten noch separate Sicherungen ($Si_{1...6}$) für jede Heizgruppe des Lufterhitzers und der Schrankheizung. Die Speisung der Kontrollampen der Heizgruppen ($La_{1...6}$) erfolgt durch eine Spannung von 6 V, die mittels der Serienschaltung der separaten Spannungsteilerwiderstände ($R_{7...12}$) mit den Heizwiderständen ($R_{1...6}$) gewonnen und die an den Klemmen der Spannungsteilerwiderstände abgegriffen wird. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß ein Kurzschluß oder eine Unterbrechung in einem der Heizelemente oder in seinen Zuleitungen durch das Erlöschen der Kontrollampe sofort angezeigt wird, was bei Verwendung von parallel zu den Heizungen geschalteten Glimmlampen aus naheliegenden Gründen nicht oder nur teilweise möglich wäre. Die Spannungsteilerwiderstände — zu

Spiralen gewickelte Widerstandsdrähte großen Querschnittes — von 3,6 bzw. 2,5 Ohm sind in einem ventilierten, separaten Gehäuse unterhalb des Schaltkastens untergebracht (Abb. 8). Parallel zum Ausgang des Relais ist eine Glimmlampe (La_7) zur Anzeige des jeweiligen Betriebszustandes des Relais geschaltet. Durch den Schaltkasten hindurchgeführt und im Bedienungsfeld mit einem Handgriff versehen ist die verlängerte Betätigungswelle des Umsteuerventils. Die Verdrahtung innerhalb des Holzgehäuses ist durchwegs in biegsame Metallrohre verlegt und sämtliche Metallteile des Trockenschrankes sind über separat mitgeführte Leiter starken Querschnittes an Erde gelegt.

Technische Daten des Trockenschrankes

Äußere Abmessungen		Abmessungen des Trockenraumes	
Höhe ab Boden	= 1250 mm	Höhe	= 1050 mm
Breite	= 830 mm	Breite	= 500 mm
Länge	= 1430 mm	Länge	= 950 mm
		Volumen	= 0,5 m³

Nutzbarer Raum innerhalb des Heizeinsatzes

Höhe = 840 mm
Breite = 310 mm
Länge = 760 mm

Leistungsaufnahme bei 220 V ~	
Schrankheizung = 3 × 370 W	1110 W
Lufterhitzer = 3 × 530 W	1590 W
Gesamte Leistungsaufnahme bei Vollast	2700 W
Maximale Anzahl gleichzeitig einzuhängender Chromatogramme (62 × 62 cm)	6
Erreichbare höchste Temperatur	> 200° C
Bereich der thermostatischen Temperaturregelung	30—150° C
Temperaturkonstanz bei richtig dimensionierter Heizleistung	< ± 1° C

Mittlere Aufheizgeschwindigkeit und erreichbare Höchsttemperatur bei Betrieb mit Umwälzen der Luft

mit 1 Schrankheizgruppe	0,2° C/min bis	54° C
mit 2 Schrankheizgruppen	0,35° C/min bis	88° C
mit 3 Schrankheizgruppen	0,5° C/min bis	118° C
mit 3 Schrankheizgruppen + 1 Lufterhitzergruppe	0,65° C/min bis	160° C
mit 3 Schrankheizgruppen + 2 Lufterhitzergruppen	0,8° C/min bis	186° C
mit 3 Schrankheizgruppen + 3 Lufterhitzergruppen	1,0° C/min bis	> 200° C

Erreichbare Höchsttemperatur beim Erwärmen der angesaugten Luft mit Lufterhitzer und Betrieb mit „Spülen"

mit 1 Lufterhitzergruppe	bis 38° C
mit 2 Lufterhitzergruppen	bis 56° C
mit 3 Lufterhitzergruppen	bis 72° C
Abkühlgeschwindigkeit bei laufendem Ventilator und Betrieb mit „Spülen"	2,5—0,5° C/min

Betrieb und Anwendung

Trocknen der Chromatogramme

Es empfielt sich, beim Wegtrocknen von brennbaren Lösungsmitteln von den nassen Papieren nur die Lufterhitzerheizung in Verbindung mit

der Ventilstellung „Spülen" zu benutzen, da dadurch mit größter Sicherheit einer eventuellen Explosion des Lösungsmittel-Luftgemisches vorgebeugt wird, indem die Lösungsmitteldämpfe nirgends mit heißen Heizelementen in Berührung kommen können, sondern die Luft von außen angesogen, im Lufterhitzer erwärmt und nach Beladung mit Lösungsmitteldämpfen wieder ins Freie ausgestoßen wird. Allerdings lassen sich mit diesem Verfahren — infolge der immer wieder zu erwärmenden großen Luftmenge — im Trocknungsraum keine höheren Temperaturen als etwa 70° C erreichen. Doch dürfte dies in Verbindung mit der intensiven Luftbewegung für alle vorkommenden Trocknungsprobleme genügen.

Entwickeln

Im Interesse einer guten Temperaturkonstanz beim Entwickeln der Chromatogramme empfiehlt es sich, nicht die ganze Heizleistung über den Thermostaten schalten zu lassen, sondern den größeren Anteil der Heizleistung, z. B. der Schrankheizung, direkt an das Netz zu legen und nur eine Heizgruppe, z. B. des Lufterhitzers, zur Temperaturregelung heranzuziehen. Dabei ergibt sich von selbst, daß die fest angeschlossene Heizleistung selbstverständlich nicht größer sein darf als die gesamte, für die Erreichung der geforderten Temperatur notwendige Leistung. Das Umsteuerventil kann für diesen Fall in die Stellung „Umwälzen" eingestellt werden und erst gegen den Schluß des Entwicklungsprozesses kann durch Umschalten auf „Spülen" der übelriechende Dampf ins Freie abgeblasen und gleichzeitig der Prozeß durch rasches Abkühlen unterbrochen werden.

Zusammenfassung

Es werden die Anforderungen festgelegt, die an einen Trockenschrank zur Trocknung und Entwicklung von Papierchromatogrammen zu stellen sind. Der Entwurf und der Aufbau eines solchen, den speziellen Anforderungen genügenden Gerätes wird beschrieben und anschließend werden die Erfahrungen mit dem fertigen Trockenschrank diskutiert.

Summary

The demands which have to be made on a drying oven concerning proper drying and development of paper chromatograms are stated. Detailed plan and construction of an oven fullfilling these demands are presented and the practical experience of its use is discussed.

Résumé

Les demandes qu'on doit poser à une étuve pour séchage et révélation des chromatogrammes sur papier sont présentées. L'ébauche et la construction d'une étuve qui satisfaira à ces demandes spécielles sont exposées et à la fin on discute les expériences qu'on a fait sur son emploi.

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Beitrag zur mikroskopischen Untersuchung und Identifizierung des Ergothioneins

Von

A. Kornhauser und **M. Perpar**

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juli 1956)

Ergothionein wurde im Jahre 1908 das erste Mal durch *Tanret*[1] aus dem Mutterkorn isoliert und ist neben den Mutterkornalkaloiden für diese Droge die am meisten spezifische Substanz. Es wurde später im Blut der Schweine[2] und Ratten[3] und schließlich auch im Menschenblut entdeckt. Als einem Bestandteil der roten Blutkörperchen wurde dem Ergothionein von Seite einiger Autoren[4,5] antithyroide Wirkung zugeschrieben.

Die Isolation von Ergothionein aus Mutterkorn[6,7] und aus dem Blut nimmt viel Zeit in Anspruch und liefert nur geringe Ausbeuten (etwa 0,1%). Die mikroskopische Bestimmungsmethode, die eine kleine Substanzmenge zur Analyse erfordert, ist für diese Verbindung besonders am Platze.

Aus Wasser kristallisiert Ergothionein in farblosen, kleinen Kristallen; *Wyrouboff* stellte fest, daß sie der monoklinen Syngonie angehören. Sie enthalten 2 Mol Wasser. Bei längerem Trocknen im Vakuum oder über konz. Schwefelsäure verliert die Substanz das Lösungsmittel; beim Stehen an der Luft nehmen die Kristalle wieder Feuchtigkeit auf. Ergothionein ist in heißem Wasser leicht, in Äthanol mäßig[8] löslich. In Methanol, Aceton und Pyridin löst sich Ergothionein schlecht, in Äther, Petroläther und Chloroform ist es unlöslich.

Verschiedene Autoren geben für Ergothionein folgende Schmelzpunkte an: *Tanret* 280 bis 290°[1], *Hunter* 280°[6], *Eagles* 269°[8]. Alle Autoren konnten jedoch feststellen, daß sich die Kristalle dunkel verfärben und beim Schmelzen zersetzen.

Die Schmelzpunktbestimmung führten wir mit Ergothionein, das frisch aus der Droge isoliert und im Vakuum getrocknet wurde, durch.

Beim Erwärmen auf dem Mikroheiztisch tritt Verfärbung der Kristalle schon bei 220° ein. Die Doppelbrechung geht unter gleichzeitigem Verkohlen der Substanz bei etwa 250° verloren, die Kristalle behalten jedoch bis 300° ihre Konturen bei. Ein Zerfließen zu Tropfen konnte nicht beobachtet werden.

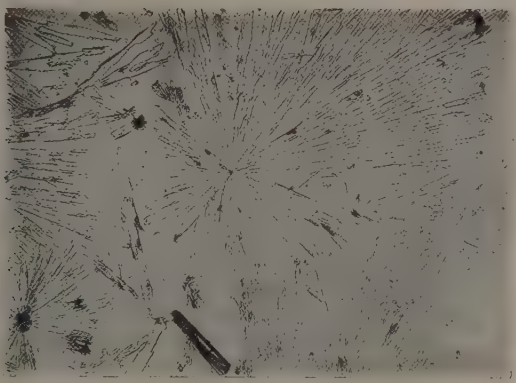


Abb. 1. Ergothionein-Kristalle aus Methanol, Form I (62fache Vergrößerung)

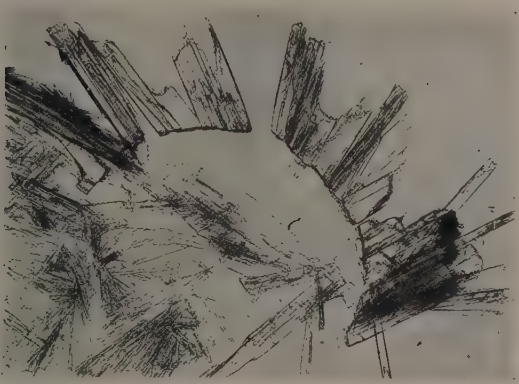


Abb. 2. Ergothionein-Kristalle aus Methanol, Form II$_L$ (62fache Vergrößerung)

Beim Erwärmen im Paraffinöl konnte schon bei 150° rege Blasenbildung beobachtet werden. Diese wird in der Nähe des Schmelzpunktes besonders lebhaft. Ein deutliches Zerfließen zu Tropfen unter gleichzeitigem Verlust der Doppelbrechung trat bei 232 bis 241° ein.

Entsprechend der Höhe des Schmelzpunktes wurde zur Bestimmung der eutektischen Schmelzpunkte Salophen und Dicyandiamid herangezogen. Die Schmelzpunkte bei 181 bis 182° bzw. 178 bis 179° waren in beiden Fällen relativ scharf.

Abb. 3. Ergothionein-Kristalle aus Methanol-Äthylacetat-Gemisch (1 : 1) (62fache Vergrößerung)

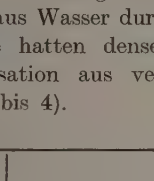
Abb. 4. Ergothionein-Kristalle aus Pyridin (62fache Vergrößerung)

Setzt man einer wäßrigen Lösung von Ergothionein auf dem Objektträger verschiedene organische Lösungsmittel (Methanol, Pyridin, Äthylacetat, Dioxan, Aceton) zu, kann man nach 20 bis 30 Minuten die Bildung nadelförmiger Kristalle beobachten, die teilweise zu strahlenartigen Aggregaten gruppiert sind. Im durchfallenden weißen Licht erscheinen die Kristalle farblos. Zwischen den gekreuzten Nikols zeigen die Kristalle blaue Dispersionsfarbe. Die Länge der nadelförmigen Kristalle beträgt

bis 9,5 mm, ihre maximale Breite 0,08 mm. Die meisten Nadeln waren über 1 mm lang und 0,03 mm breit. Am Rande der mikroskopischen Präparate konnte auch die Bildung breiter Stengel, z. T. in büschelförmiger Gruppierung, beobachtet werden. Sie zeigten eine niedere, meist blaue Interferenzfarbe. Die höchste beobachtete Interferenzfarbe war gelb, 1. Ordnung. Die Stengel hatten eine Länge von 0,09 bis 1,8 mm und eine Breite von 0,03 bis 0,3 mm. Die mittlere Länge betrug 0,3 bis 0,6 mm. An diesen Kristallen kann man Risse in der Längsrichtung, an den Kristallen aus Methanol auch vereinzelte in Querrichtung beobachten. Diese Risse stehen im rechten Winkel zueinander. Die stengelartigen Kristalle gehören der rhombischen Syngonie an.

Die aus Wasser durch Fällung mit Äthanol erhaltenen Ergothionein-Kristalle hatten denselben Schmelzpunkt wie diejenigen, die durch Kristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden (Abb. 1 bis 4).

Tabelle 1

F_p °C	Substanz	°C Eutekt. Temp. mit Salophen	°C Eutekt. Temp. mit Dicyandiamid	Besondere Kennzeichen
220—250 (Zersetzung und Schwärzung)	Ergothioneine 	181 bis 182	178 bis 179	Schmelzpunkt meist unscharf, ab 150° C Zersetzung, Blasenbildung, Schwärzung und Verkohlen, Verlust der Doppelbrechung; kein Zerfließen zu Tropfen. In Paraffinöl Zerfließen zu Tropfen bei 232 bis 241° C Aus Methanol, Pyridin und Äthylacetat-Methanol-Gemisch (1 : 1) lange Nadeln in strahlenartigen Aggregaten, Stengel rhomb. Syng.; $\varrho < v$, β längs Kristalle aus Methanol: $\beta = 1{,}6451$, $2\,V = -63{,}5°$ Kristalle aus Pyridin: $\beta = 1{,}6466$, $2\,V = -55{,}5°$ Kristalle aus Methanol-Äthylacetat-Gemisch (1 : 1): $\beta = 1{,}6438$, $2\,V = -55{,}5°$

Die Schwingungsrichtung β liegt bei den meisten Kristallen in der Längsrichtung, nur an einem Präparat aus Methanol konnte in dieser

Richtung α festgestellt werden. Die Kristalle zeigen eine große Dispersion, $\varrho < v$, die Achsenebene liegt in Richtung γ, der optische Charakter ist negativ. Die Bestimmung des Achsenwinkels wurde in weißem Licht durchgeführt. Der Achsenwinkel beträgt für Kristalle aus Pyridin — 49° bis — 67° (Mittelwert — 55,5°), für Kristalle aus Methanol — 58° bis — 68° (Mittelwert — 63,5°), für Kristalle aus Methanol-Äthylacetat-Gemisch (1 : 1) — 53° bis — 59° (Mittelwert — 55,5°). Der mittlere Brechungsindex für Natriumlicht (λ = 5890 Å) beträgt für Kristalle aus Pyridin 1,6466, aus Methanol 1,6451, aus Methanol-Äthylacetat-Gemisch 1.6438.

Dem Vorstand des mineralogischen Institutes der Universität Ljubljana, Herrn Prof. Dr. *J. Duhovnik*, der uns die Ausführung kristalloptischer Bestimmungen ermöglichte, sind wir zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Ergothionein wurde einer Untersuchung nach den *Kofler*schen Thermomikromethoden unterworfen. Neben der Ermittlung der üblichen für die *Kofler*sche Identifizierungstabelle nötigen physikalischen Konstanten wurden auch einige kristalloptische Bestimmungen an den Ergothioneln-Kristallen, die aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln erhalten wurden, durchgeführt.

Summary

Ergothionein was studied by the *Kofler* thermomicromethods. In addition to determining the usual physical constants required for the *Kofler* Identification Table, several crystallographic determinations were made on the ergothionein crystals, which had been obtained from several organic solvents.

Résumé

L'ergothionéine a été l'objet de recherches par application des thermomicrométhodes de *Kofler*. A côté de l'établissement des constantes physiques nécessaires figurant sur le tableau d'identification de *Kofler*, on a effectué également quelques déterminations d'optique cristalline sur des cristaux d'ergothionéine obtenus dans divers solvants organiques.

Literatur

[1] *C. Tanret*, J. pharm. chim. **30**, 145 (1909).
[2] *G. Hunter* und *B. A. Eagles*, J. Biol. Chem. **65**, 623 (1925); **72**, 123 (1927).
[3] *S. R. Benedict*, *E. B. Newton* und *J. A. Behre*, J. Biol. Chem. **67**, 267 (1926).
[4] *E. B. Astwood* und *M. M. Stanley*, Lancet **2**, 905 (1947).
[5] *M. L. Wilson* und *D. A. Mc. Ginty*, Amer. J. Physiol. **156**, 377 (1949).
[6] *G. Hunter*, *G. D. Molnar* und *N. J. Wight*, Canad. J. Res. 27 E, 226—9 (1949).
[7] *A. Kornhauser* und *M. Perpar*, Pharm. Acta. Yugosl. (im Druck).
[8] *B. A. Eagles* und *T. B. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 575 (1927).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Neue Wege in der Gasanalyse. III

Physikalische und chemische Eigenschaften der Alkohol-Wasser-Systeme

Von

E. Schulek, E. Pungor und **J. Trompler**

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 4. September 1956)

Vor kurzem berichteten wir über Dampftensionsuntersuchungen, die wir in einem Apparat eigener Konstruktion mit Methyl- und Äthylalkohol durchgeführt haben[1]. Im Laufe der Untersuchungen haben wir die Tension des reinen Methylalkohols bei verschiedenen Temperaturen gemessen und festgestellt, daß die auf chemischem Wege gemessene Tension und der physikalisch erhaltene Wert voneinander abweichen. Diese Abweichung findet ihre Erklärung in der Assoziationsfähigkeit der Methylalkoholmoleküle in der Gasphase, die durch Wärmekapazitätsmessungen feststellbar ist. Die auf chemischem Wege gemessene Tension ist infolge der Assoziation höher als der Wert des physikalisch gemessenen Druckes. Da die Assoziation mit der Steigerung der Temperatur geringer wird, ist es verständlich, daß sich die von uns erhaltenen Werte der durch die *Clausius-Clapeyron*sche Gleichung definierten Geraden mit höherer Temperatur asymptotisch nähern.

Bei den mit reinem Äthylalkohol durchgeführten Messungen stimmt der chemisch erhaltene Tensionswert mit den physikalisch gemessenen Werten gut überein. Die zur Berechnung der im Dampfraum eventuell entstehenden Assoziation dienenden Werte überschreiten die Fehlergrenze der Versuche entweder überhaupt nicht oder nur in geringem Maße. Unsere Messungen ergaben bei beiden Alkoholen eine allgemeingültige Genauigkeit des Verfahrens von $\pm$ 0,5%.

Das in unserer vorangehenden Mitteilung erwähnte Prinzip wurde auch bei den Gleichgewichtsuntersuchungen binärer Systeme ange-

wandt. In vorliegender Mitteilung werden die Tensionsuntersuchungen des Methylalkohol-Wasser- sowie des Äthylalkohol-Wasser-Systems, ferner unsere Viskositäts-, Refraktions- und Kontraktionsmessungen und Angaben der Literatur behandelt.

Der zu den erwähnten Tensionsuntersuchungen benutzte Apparat wurde bereits in unserer vorigen Mitteilung[1] beschrieben. Da im Laufe der Messungen die Alkoholkonzentration im Dampfraum bestimmt wurde, ist die Methodik des Verfahrens die beschriebene. Es wurde nur insofern abgeändert, als der Lösungsbehälter des Apparats für die Analyse des Dampfraums an Stelle reinen Alkohols Alkohol-Wasser-Gemische verschiedener Konzentrationen enthielt. Während der Untersuchung muß nach Eintritt konstanter Temperatur eine Pause von etwa 2 Stunden eingelegt werden, bis sich im gesamten Dampfraum ein Tensionsgleichgewicht einstellt*. Die Bestimmung der Alkoholtension wurde nach Ablauf dieser Zeit im Sinne unserer vorigen Mitteilung durchgeführt.

Mit der Untersuchung binärer Alkohol-Wasser-Systeme hat sich *Wrewsky*[2] ausführlich befaßt. Die seinerseits erhaltenen Alkoholtensionen stimmen annähernd mit unseren Werten überein. *Wrewsky* hat nach dem Prinzip der dynamischen Tensionsmessung gearbeitet. Er bestimmte die Konzentration des etwa 5 bis 10 ml betragenden Destillats aus 1 bis 1,5 l Lösung und berechnete hieraus die Tension. Sein umständliches Verfahren ist bei geringen Alkoholkonzentrationen unbrauchbar. Bei solchen Konzentrationen bestehen zwischen den von uns erhaltenen und den Meßwerten *Wrewsky*s erhebliche Unterschiede.

Beschreibung der Ergebnisse

Tabelle 1 und Abb. 1 enthalten die Alkoholtensionen von Methylalkohol-Wasser-Systemen. Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß sich die das *Raoult*sche Gesetz ausdrückende Gerade und die aus den tatsächlich gemessenen Tensionswerten erhaltene Kurve bei extremen Alkoholkonzentrationen asymptotisch berühren. Bei mittleren Alkoholmolenbrüchen besteht aber für Methylalkohol eine ansehnliche Abweichung vom *Raoult*schen Gesetz.

Die Alkoholtensionen des Äthylalkohol-Wasser-Systems sind gleichfalls in Tabelle 1 und Abb. 1 zusammengefaßt. Die Abweichung der Meßwerte vom *Raoult*schen Gesetz ist bedeutend größer als im Falle des Methylalkohols. Es ist von Interesse zu bemerken, daß unter Molen-

* Falls sich während der Tensionseinstellung wegen Verdampfens einer Komponente die Zusammensetzung der flüssigen Phase ändert, ermöglicht es die Konstruktion des Apparates, daß parallel zur Dampfraumanalyse auch die Analyse der sich mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeit erfolgen kann. Zu diesem Zwecke entnimmt man dem Behälter über das Manometerrohr die entsprechende Probe.

Tabelle 1

Alkoholtensionswerte von Alkohol-Wasser-Gemischen bei 39,34° C; entspricht: $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}\,°\,K^{-1}$

System	Alkohol-molenbruch*	g/g % Alkohol	Alkoholtension p in mm Hg	log p
$CH_3OH—H_2O$	0,00575	1,02	$2{,}7_6$	0,4409
	0,0306	5,30	$12{,}8_6$	1,1093
	0,1230	20,00	$50{,}8_7$	1,7065
	0,2710	39,80	$95{,}7_2$	1,9810
	0,4575	59,90	135,3	2,1313
	0,6860	79,50	180,3	2,2560
	0,8290	89,70	214,8	2,3320
	0,9650	98,20	250,0	2,3980
	1,0000	100,00	257,8	2,4113
$C_2H_5OH—H_2O$	0,0193	4,80	$11{,}2_6$	1,0515
	0,0420	10,02	$21{,}6_3$	1,3350
	0,0890	19,97	$39{,}5_4$	1,5970
	0,2020	39,29	$61{,}9_5$	1,7920
	0,2120	40,80	$62{,}2_3$	1,7940
	0,5000	71,90	$81{,}9_4$	1,9135
	0,6050	79,72	$89{,}9_5$	1,9540
	0,9700	98,70	125,9	2,1000
	1,0000	100,00	130,0	2,1140

* Die Werte der Tabelle beziehen sich auf die flüssige Phase.

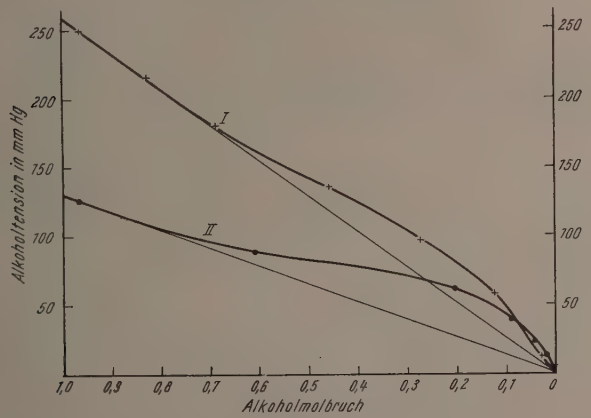


Abb. 1. *I* Methylalkohol-Wasser. *II* Äthylalkohol-Wasser. $1/T = 3.200 \cdot 10^{-3}\,°\,K^{-1}$, $T = 39{,}34°$ C

bruch 0,1 der absolute Wert der Äthylalkoholtension bei gleicher Temperatur (etwa 40° C) höher liegt als die im Methylalkohol-Wasser-System bei dem gleichen Molenbruch gemessene Methylalkoholtension.

Abb. 1 — und noch deutlicher Abb. 2, in der die Abweichung vom *Raoult*schen Gesetz als Funktion des Molenbruchs dargestellt ist — zeigen, daß die maximale Abweichung bei demselben Molenbruch von ungefähr 0,2 auftritt (s. auch Tabelle 2)*.

Tabelle 2

Abweichung der Alkoholtensionswerte vom *Raoult*schen Gesetz bei 39,34° C; entspricht: $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}\,°\,K^{-1}$

System	Alkohol-molenbruch n	Alkoholtension p in mm Hg		p^{**}
		berechnet nach *Raoult**	gemessen	
$CH_3OH—H_2O$	0,00575	1,48	$2{,}7_6$	1,28
	0,0306	7,86	$12{,}8_6$	5,00
	0,1230	31,65	$50{,}8_7$	19,22
	0,2710	69,70	$95{,}7_2$	26,02
	0,4575	117,50	135,3	17,77
	0,6860	176,50	180,3	3,81
	0,8290	213,00	214,8	1,79
	0,9650	248,00	250,0	2,04
$C_2H_5OH—H_2O$	0,0193	2,51	$11{,}2_6$	17,36
	0,0420	5,45	$21{,}6_3$	32,08
	0,0890	11,58	$39{,}5_4$	55,40
	0,2020	26,25	$61{,}9_5$	70,65
	0,6050	78,50	$89{,}9_5$	22,71
	0,9700	126,10	125,9	— 0,396

* $p_{C_2H_5OH} = 130{,}0$ mm Hg, $p_{CH_3OH} = 257{,}8$ mm Hg.
** Im Falle des $C_2H_5OH—H_2O$-Systems sind die mit 1,982 (257,75: :130,02 = 1,982) multiplizierten Werte eingetragen.

Lewis und *Murphree*[3] berechnen die Abweichung vom *Raoult*schen Gesetz mittels stufenweiser Integration der *Duhem-Margules*schen Gleichung und erhalten auf diese Weise die Tensionswerte des Methylalkohol-Wasser- und Äthylalkohol-Wasser-Systems.

Im Rahmen unserer Versuche trat die Untersuchung der übrigen physikalischen Konstanten eines Alkohol-Wasser-Systems in den Vordergrund. Vor allem wurde die bei Vermischung des Äthylalkohols auftretende Kontraktion gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Die Stelle des Kontraktionsmaximums ist ebenfalls der Molen-

* Wir wollen erwähnen, daß im Falle der Methylalkohol-Wasser- und Äthylalkohol-Wasser-Systeme die Richtungstangenten der $\log p - 1/T$-Kurven bei demselben Alkohol gleich sind. (Eine Ausnahme bilden die Richtungstangenten der Kurven von Alkohol-Wasser-Gemischen mit dem Molenbruch 0,2.)

bruch 0,2, das heißt die Stelle der größten Abweichung der Tension vom *Raoult*schen Gesetz.

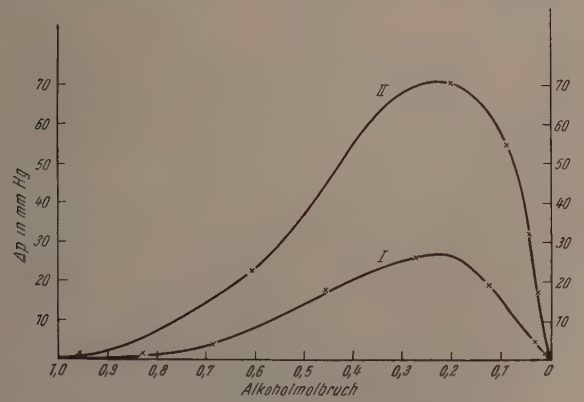


Abb. 2. *I* Methylalkohol-Wasser, *II* Äthylalkohol-Wasser

Ferner wurde die Viskosität des Methylalkohol-Wasser- und Äthylalkohol-Wasser-Systems als Funktion des Molenbruchs untersucht. Die Viskositäten sind in der Umgebung des Molenbruchs 0,2 maximal. Das

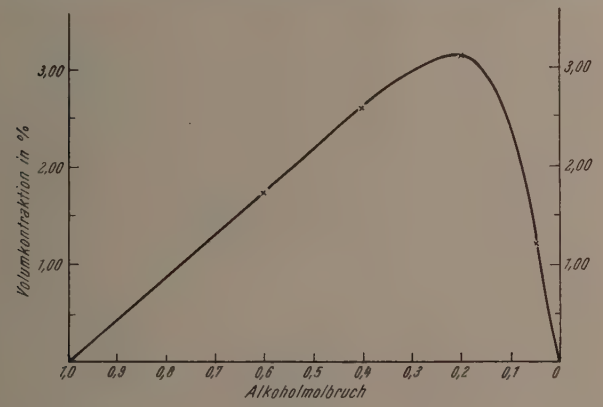


Abb. 3

Maximum ist im Falle des Äthylalkohol-Wasser-System bedeutend prägnanter als im Falle des Methylalkohol-Wasser-Systems. Die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 4 enthalten. (Die Werte für n-Propylalkohol-Wasser-Systeme sind der Literatur[4] entnommen.)

Weiters werden einige Daten über die Brechungsindizes der Methylalkohol-Wasser-, der Äthylalkohol-Wasser- und Butylalkohol-Wasser-

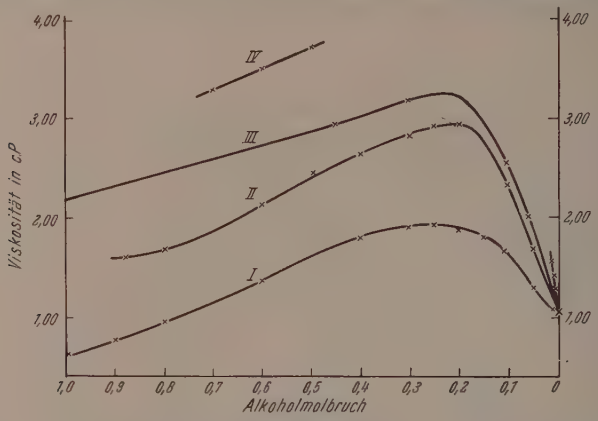


Abb. 4. *I* Methylalkohol-Wasser, *II* Äthylalkohol-Wasser, *III* n-Propylalkohol-Wasser *IV* n-Butylalkohol-Wasser

Systeme (Abb. 5), ferner die Änderung der Oberflächenspannung[5] von Äthylalkohol-Wasser-Gemischen (Abb. 6) und die Löslichkeit[6] einiger

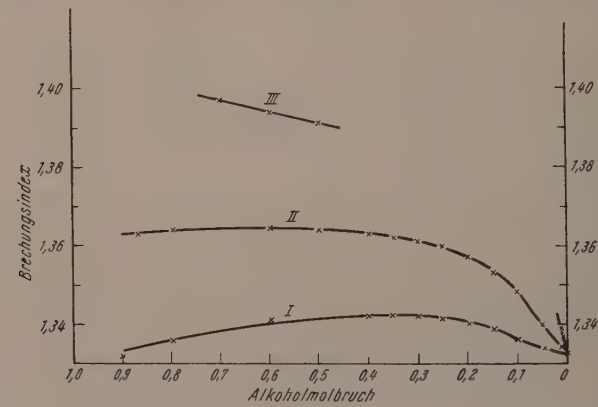


Abb. 5. *I* Methylalkohol-Wasser, *II* Äthylalkohol-Wasser, *III* n-Butylalkohol-Wasser

Salze in Alkohol-Wasser-Systemen angeführt (Abb. 7). Allgemein kann festgestellt werden, daß diese Funktionen ihre charakteristischen Punkte in der Umgebung des Molenbruches 0,2 haben.

Alle diese Daten und Werte sind aus der Literatur bekannt[4–19]. Das Viskositätsmaximum von Alkohol-Wasser-Systemen wird in den meisten

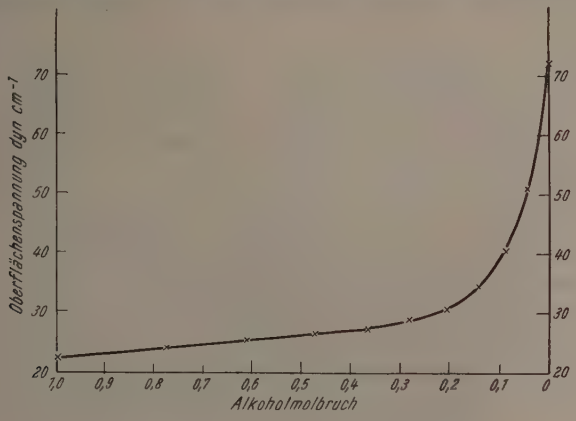


Abb. 6

Fällen mit der Annahme von Hydraten erklärt[7,8,11]. Interessant ist die Feststellung, wonach die Assoziate der beiden Flüssigkeitskomponenten beim Mischen zerfallen, was zur Folge hat, daß die Anzahl der Moleküle

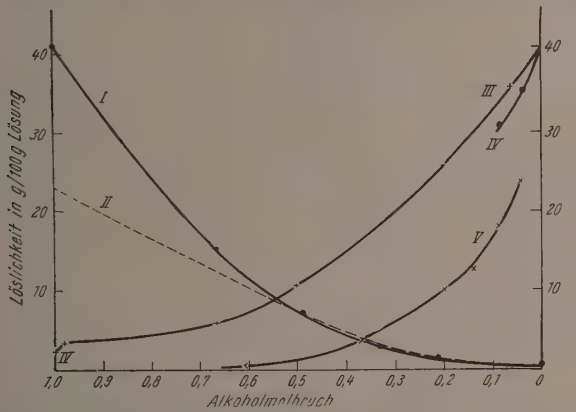


Abb. 7. *I* $HgBr_2$ in Methylalkohol-Wasser, *II* $HgBr_2$ in Äthylalkohol-Wasser, *III* KBr in Methylalkohol-Wasser, *IV* KBr in Äthylalkohol-Wasser, $f = 25°$ C, *V* $BaCl_2 . 2 H_2O$ in Äthylalkohol-Wasser, $f = 15°$ C

zunimmt, die Oberfläche vergrößert und damit die Viskosität erhöht wird[20]. (Diese Annahme trifft nicht zu.) *Mathews* und *Cooke*[9] nehmen an, daß im Falle des Äthylalkohols und Wassers eine Verbindung auftritt.

MacLeod[21] erklärt die Dilatation und den Ablauf des Temperaturkoeffizienten der Viskosität mit der teilweisen Ausfüllung der in reinen Flüssigkeiten auftretenden intermolekularen freien Räume. *Hildebrand* und *Eastman*[22] finden, daß die Tension bei Volumkontraktion negativ, bei Volumdilatation hingegen positiv vom *Raoult*schen Gesetz abweicht. (Im Falle der Alkohol-Wasser-Systeme trifft das nicht zu.) *Bose*[23] sieht auf Grund seiner Mischungswärmemessungen die Bildung von Alkoholhydraten als nicht erwiesen an. Die periodischen Schwankungen des longitudinalen Lichtstreueffektes werden von *Splait*[24] mit der periodisch sich ändernden Assoziation der Alkohol- und Wassermoleküle gedeutet. *Fischer*[25] schließt aus seinen thermischen Messungen, daß das Mischen von Alkohol und Wasser ein rein physikalischer Vorgang ist, das heißt, daß es hier zu keiner Hydratbildung kommt. Nach *Lemonde*[26] gibt es im Falle des Äthylalkohol-Wasser-Systems bei 22 bzw. 92%igem Alkoholgehalt Assoziationsgruppen und dazwischen ein Affinitätsminimum. *Butler* und *Reid*[27] berechnen die Hydratationsentropie des Äthylalkohol-Wasser-Systems und schließen daraus, daß die Orientierung der Wassermoleküle durch die Alkohole gestört wird. Dieser Einfluß erhöht sich mit der Zunahme der CH_2-Gruppen. *Martin* und *Brown*[28] geben eine andere Erklärung des Verhaltens von Wasser-Alkohol-Gemischen. Sie führen die Abweichung des Wasserdampfdruckes vom *Raoult*schen Gesetz auf die Dipolwechselwirkung zurück und meinen, daß bei kleinen Alkoholkonzentrationen die pseudokristalline Struktur des Wassers bemerkbar wird. Der Methylalkohol kann dementsprechend von allen zur Untersuchung gelangten Alkoholen am besten in die kristalline Struktur des Wassers eindringen, der n-Propylalkohol hingegen wegen der Größe seiner Moleküle am wenigsten. Das Verhalten eines Alkohol-Wasser-Systems wird mit steigender Temperatur idealer. In bezug auf Lösungsmittelgemische stellen *Fredenhagen* und *Ellen Tramitz* fest[29], daß sowohl die Verschiedenartigkeit der Dampfdrucke und Volumina von Mischungen als auch die der Mischungswärmen von drei Faktoren abhängt:

1. Gegenseitige Verdünnung,
2. Auftreten von chemischen Bindungen und
3. Änderung der intermolekularen Kräfte.

In Wirklichkeit treten diese Faktoren ihrer Meinung nach gleichzeitig auf, aber einer von ihnen dominiert. In ihrer Erklärung fehlt der von uns angenommene und später zur Besprechung gelangende Orientierungsfaktor.

In der Literatur findet man sehr oft als Erklärung des Verhaltens von Flüssigkeiten das quasikristalline Modell[28–30]. *Waring* und *Becher*[31] berechnen unter Annahme, daß die Moleküle des quasikristallinen Gitters harmonisch schwingen, die Funktion der Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Wie aus den hier zitierten Literaturangaben zu sehen ist, kann man das Verhalten der Alkohol-Wasser-Systeme nicht einheitlich und befriedigend erklären. Auf den ersten Blick widersprechen sich scheinbar einige der von uns gemessenen Funktionen. So kann das Kontraktionsmaximum wohlgeordnet sein oder die stärksten *van der Waals*schen Kräfte bedeuten. In diesem Falle ist aber, solange das Viskositätsmaximum mit dem Anstieg der *van der Waals*schen Kräfte im Einklang steht, nach dieser Erklärung unverständlich, warum die Alkoholtension ein Maximum aufweist. Wenn nämlich die *van der Waals*schen Kräfte angestiegen, das heißt größere Assoziation, stärkere Dipolbindungen entstanden sind, dürfte die Alkoholtension kein Maximum aufweisen.

Professor Dr. *A. Buzágh* machte uns aufmerksam, daß in der Erklärung die Struktur der Alkohollösungen eine Rolle spielen muß. Die Möglichkeit einer solchen Erklärung wird durch die Überlegung unterstützt, daß auch mit dem verschiedenen Aufbau des Wassers und des Alkohols zu rechnen ist. Während das Wassermolekül polar ist, besteht das Alkoholmolekül aus zwei Teilen, und zwar aus einem polaren und einem apolaren Teil. Die apolare Gruppe der unter die Wassermoleküle vermischten Alkoholmoleküle versucht das Wasser also auszuschließen, so daß sich die Alkoholmoleküle zwangsläufig ordnen müssen. Diese Ordnung ist mit einer Volumenverringerung und einem Viskositätsanstieg des Alkohol-Wasser-Systems verbunden. Es darf allerdings nicht außer acht gelassen werden, daß die Wassermoleküle bestrebt sind, die apolaren Gruppen der Alkohole aus dem System auszuschließen, daß dieses Bestreben bei den Alkoholen einen höheren Tensionswert als erwartet zur Folge hat und bei den höheren Alkoholen einen Zerfall des Alkohol-Wasser-Systems in zwei Phasen verursacht.

Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, daß sich die extremen Punkte der Funktionen der beiden Alkohole in der Nähe des Molenbruches 0,2 befinden. Bei dieser Konzentration entfallen auf ein Alkoholmolekül vier Wassermoleküle. Dieser ausgezeichnete Punkt bedeutet anscheinend die Grenze der Eigenart der beiden Lösungsmittel, das heißt des Alkohols und des Wassers. Unter dem Alkoholmolenbruch 0,2 fungiert das Wasser als Lösungsmittel und über 0,2 der Alkohol. Auf diesen Umstand verweist übrigens auch, daß die Oberflächenspannung wäßriger Alkohollösungen als Funktion des Molenbruches annähernd so dargestellt werden kann, daß vom reinen Alkohol und vom reinen Wasser ausgehende Gerade mit verschiedener Richtungstangente gezogen werden. Die Geraden überdecken im großen Abschnitt der Kurve die gemessenen Daten und ihr Schnittpunkt liegt in der Nähe des Alkoholmolenbruches 0,2. Ferner ist noch erwähnenswert, daß die Löslichkeit verschiedener Salze in wäßrigen Alkohollösungen und in alkoholhaltigen Wasserlösungen einen im großen und ganzen ähnlichen Zusammenhang zeigt. Von reinem

Wasser ausgehend, ändert die portionsweise Zugabe des Alkohols die Löslichkeit eines gegebenen Salzes nahezu linear bis zu den mittleren Alkoholmolenbrüchen. In der Nähe dieser Konzentration zeigen die Kurven eine Biegung, wonach sich die Löslichkeit mit Verringerung der Wasserkonzentration erneut annähernd linear ändert.

Wir sprechen hiermit den Herren Prof. Dr. *A. Buzágh* und *S. Rohrsetzer* (Kolloidchemisches Institut) unseren Dank für ihre Bemühungen aus; ersterer lenkte unsere Aufmerksamkeit auf die Strukturfragen; letzterer machte uns auf die interessante Konzentrationsfunktion der Viskosität von Äthylalkohol aufmerksam.

Zusammenfassung

Es wurden die Tension, Viskosität und andere physikalische Konstanten der Systeme Methylalkohol-Wasser und Äthylalkohol-Wasser untersucht. Auf Grund der Meßergebnisse und der in der Literatur angegebenen Daten wird festgestellt, daß die Abweichung vom idealen Zustand mit der Ordnung der Moleküle zusammenhängt und daß sich diese mit der Konzentration der Komponenten ändert.

Summary

A study was made of the tension, viscosity, and other physical constants of the methanol-water and ethanol-water systems. On the basis of the findings and the data in the literature, it was shown that the deviation from the ideal condition is related to the arrangement of the molecules and that the latter changes with the concentration of the components.

Résumé

Recherches sur la tension, la viscosité et des autres constantes physiques des systèmes méthanol-eau et éthanol-eau. Sur la base des résultats de ces mesures et des données de la littérature, on a établi que l'écart à l'état idéal est fonction de l'arrangement des molécules et que ce dernier varie avec la concentration des composants.

Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1005.
[2] *M. Wrewsky*, Z. physik. Chem. **81**, 1 (1912).
[3] *W. K. Lewis* und *E. V. Murphree*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1 (1924).
[4] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen Hptw. 1. Berlin: J. Springer. 1923. S. 140.
[5] l. c. [4], S. 238.
[6] l. c. [4], S. 726, 729.
[7] *L. Geillard*, J. pharm. et chim. (6) **26**, 481 (1907).
[8] *A. E. Dunstan* und *F. B. Thole*, J. Chem. Soc. London **95**, 1556 (1909).

[9] *J. H. Mathews* und *R. D. Cooke*, J. Physic. Chem. **18**, 559 (1914).
[10] *E. W. J. Mardles*, J. Chem. Soc. London **125**, 2244 (1924).
[11] *Tetsuya Ishikawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **9**, 155 (1934).
[12] *E. W. J. Mardles*, Nature **148**, 345 (1941).
[13] *J. S. Carey* und *W. K. Lewis*, Ind. Eng. Chem. **24**, 882 (1932).
[14] *L. W. Cornell* und *R. E. Montonna*, Ind. Eng. Chem. **25**, 1331 (1933).
[15] *V. Kirejew*, Acta Physicochim. SSSR **13**, 552 (1940).
[16] *S. Zeitlin*, Z. physik. Chem. **121**, 39 (1926).
[17] *A. R. Olson* und *R. S. Halford*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2644 (1937).
[18] *A. Giacalone*, Gazz. chim. ital. **70**, 37 (1940).
[19] *M. Ewert*, Bull. soc. chim. Belgique **46**, 90 (1937).
[20] *H. C. Jones* und *W. R. Vrazey*, Amer. Chem. J. **37**, 405 (1907).
[21] *D. B. MacLeod*, Trans. Faraday Soc. **19**, 6 (1923); **19**, 17 (1923); **20**, 348 (1924).
[22] *J. H. Hildebrand* und *E. D. Eastman*, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 2459 (1915).
[23] *E. Bose*, Z. physik. Chem. **58**, 585 (1907).
[24] *Lj. Splait*, Acta Physic. Polon. **2**, 459 (1934).
[25] *V. Fischer*, Helv. Physica Acta **6**, 42 (1933).
[26] *H. Lemonde*, J. physique Radium (7) **7**, 371 (1936).
[27] *J. A. V. Butler* und *W. S. Reid*, J. Chem. Soc. London **1936**, 1171.
[28] *A. R. Martin* und *A. C. Brown*, Trans. Faraday Soc. **34**, 742 (1938).
[29] *K. Fredenhagen* und *E. Tramitz*, Z. physik. Chem. Abt. B **46**, 313 (1940).
[30] *J. A. Barker*, J. Chem. Physics **20**, 1526 (1952).
[31] *Chas. E. Waring* und *P. Becher*, J. Chem. Physics **15**, 488 (1947).

Chemisches Institut „Boris Kidrič" der Slowenischen Akademie der Wissenschaften und Künste in Ljubljana, Jugoslawien

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach Kjeldahl

Von

M. Dermelj und **L. Strauch**

(Eingegangen am 17. September 1956)

Die Mikromethoden haben in der Analyse der festen Brennstoffe noch keine allgemeine Verwendung gefunden. Der Grund dafür liegt unter anderem auch in der relativen Unhomogenität der Kohlensubstanz. Diese analytisch störende Eigenschaft kann jedoch durch die richtige Probenahme sehr leicht behoben werden. Die Reproduzierbarkeit der Resultate hängt auch von einer gründlichen Zermahlung des Analysengutes ab.

Da sich die Mikromethoden durch eine beträchtliche Ersparnis an Zeit und Chemikalien auszeichnen, wäre ihre Einführung in die Brennstoffanalyse sehr erwünscht.

Wie wir aus der Literatur ersehen konnten, wurde von *A. E. Beet* bereits eine solche Kjeldahl-Mikromethode publiziert[1]. Der Verfasser versucht das schwierige Problem des Kohlenaufschlusses durch die Zugabe von Kaliumpermanganat zu lösen. Bei der Überprüfung dieses Verfahrens beobachteten wir stark streuende und stets zu niedrige Resultate. Diese Tatsache steht in gutem Einklang mit unseren früheren Untersuchungen[4,5].

Die Zugabe starker Oxydationsmittel, wie MnO_2 und $KMnO_4$, zum Kjeldahl-Aufschluß ist nach unserer Meinung bei Kohlen abzulehnen. Es besteht nämlich immer die Gefahr, daß beim Aufschluß sich bildendes Ammoniumsulfat zu elementarem Stickstoff oxydiert wird. Diese Oxydation und dadurch bewirkte Stickstoffverluste treten dann sofort auf, wenn das Oxydationsmittel schon in kleinem Überschuß zugegeben wird, was bei einer unbekannten Probe nicht im voraus zu ersehen ist. In einer zur Publikation bereitstehenden Arbeit über den Aufschlußmechanismus bei Koksen konnten wir beweisen, daß die Zugabe aktiver Oxydantien

zu aufschlußträgen Substanzen nicht nur wenig Erfolg bringt, sondern auch immer mit einer Oxydation des Ammoniaks zu elementarem Stickstoff verbunden ist*.

Bei den im Kjeldahl-Aufschluß gebräuchlichen Katalysatoren oder Sauerstoffüberträgern (oxygen carriers) tritt eine solche Oxydation nicht auf.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir eine Mikromethode, die in unserem Laboratorium seit einem Jahr mit Erfolg angewendet wird. Sie wurde aus einem Halbmikro-Verfahren entwickelt[4,5] (Methode A). Die Menge von Chemikalien wurde stufenweise herabgesetzt, da auf die gegenseitige Wirkung von Kaliumsulfat und Schwefelsäure Rücksicht genommen werden mußte[6].

Reagenzien

Schwefelsäure p. a., konz. ($d = 1{,}84$).

Kaliumsulfat p. a.

Quecksilbersulfat p. a.

Selen p. a.; die kristalline Modifikation ist nicht wichtig.

Natriumhydroxydlösung, 360 g in 1000 ml dest. Wasser.

Borsäurelösung, kalt gesättigt; etwa 100 g werden in 1000 ml dest. Wasser aufgekocht und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Mischindikator: 12 mg Methylrot und 8 mg Methylenblau in 50 ml 96%igem Alkohol.

Schwefelsäure, 0,01-n.

Katalysatormischung: 186 g Kaliumsulfat, 4 g Quecksilbersulfat und 0,8 g Selen werden in einer Reibschale gründlich vermischt.

Apparatives

Es werden gewöhnliche Aufschlußkolben verwendet. Der Durchmesser beträgt 6 cm und die Halslänge 12 cm. Der Hals endet in einem NS 29.

Zur Ammoniakdestillation wird die Destilliereinrichtung nach *Lange* und *Winzen*[7] verwendet, die gegenüber anderen Apparaturen gewisse Vorteile bietet. Bei dieser Ausführung kann der Kolben nach beendetem Aufschluß direkt an die Wasserdampfzuleitung angeschlossen werden. Somit entfällt ein Umgießen der Probe, was auch bei ungeübten Kräften eine saubere Arbeit gewährleistet. Es können auch alle anderen üblichen Destillationsapparaturen verwendet werden.

* Über den Einfluß aktiver Oxydationsmittel beim Kjeldahl-Aufschluß vgl. auch *P. Kirk*[8].

Methodik

a) *Die Probenahme:* Die Vorbereitung der Kohlenproben bis auf die Korngröße von 1 mm wird nach DIN 1171 vorgenommen. Die Probe für die Stickstoffbestimmung wird solchen Laboratoriumsproben durch mehrfaches Einengen entnommen. Es folgt dann Zermahlung in einer Porzellan-Mörsermühle und schließlich in einer kleinen Kugelmühle aus Stahl, wobei die Probe auf eine Korngröße von 0,2 mm gebracht wird. Vor der Einwaage wird die Probe noch in einem Achatmörser gründlich zerrieben. Eine solche Behandlung gewährleistet die Reproduzierbarkeit der Resultate auf $\pm$ 0,01%.

b) *Ausführung der Bestimmung:* 5 bis 100 mg der lufttrockenen Probe werden in einem Aufschlußkolben 1 g Katalysatormischung zugesetzt. Nach Zugabe von 2 ml konz. Schwefelsäure wird die Reaktionsmischung erhitzt und in schwachem Sieden gehalten, bis der Kolbeninhalt klar wird. Dies erreicht man in den meisten Fällen nach 4 bis 10 Minuten. Um alle Stickstoffverbindungen in Ammoniumsulfat überzuführen, wird die Probe noch 20 bis 30 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit dest. Wasser auf etwa 50 ml verdünnt und der Kolben an die Destillationsapparatur angeschlossen. Durch den Trichter werden 10 ml Natriumhydroxydlösung eingefüllt. Ammoniak wird mit Wasserdampf in eine Vorlage übergetrieben, die 20 ml dest. Wasser, 5 ml Borsäurelösung und 5 Tropfen Mischindikator enthält. Die Destillation dauert zuerst 10 Minuten, wobei das Kühlerende bis zum Boden der Vorlage reicht. Danach wird diese gesenkt, bis das Kühlerrohr 1 cm über dem Flüssigkeitsspiegel steht, und noch 2 Minuten destilliert. Die Menge des Destillates beträgt nun 35 bis 40 ml. Nach beendeter Destillation wird der Inhalt der Vorlage mit 0,01-n Schwefelsäure bis zum Farbumschlag nach Rot titriert.

c) *Resultate und Diskussion:* In der Tabelle 1 sind die Analysenresultate reiner organischer Verbindungen nach der Methode A[4,5] und nach der Mikromethode angegeben.

Tabelle 1

Probe	% N_2 ber.	% N_2 gef.	
		Methode A[4,5]	Mikromethode
l-Cystin	11,66	11,66	11,56
		11,68	11,66
			11,67
Glykokoll	18,66	18,59	18,64
		18,67	18,67

Die Tabelle 2 enthält die Stickstoffwerte, die für verschiedene jugoslawische Kohlensorten nach der Mikromethode, der Methode A und

nach einem Halbmikroverfahren von *Beet* und *Belcher*[3] erhalten wurden. Die Kohlensorten sind durch Immediatanalysen charakterisiert (ber. auf wasserfreie Substanz).

Tabelle 2

Kohlensorte	% Asche	% flücht. Bestandteile	% Gesamtschwefel	% N nach der Methode		
				A	Mikro	*Beet* und *Belcher*
Hydr. Raša						
-Pyridinextrakt	1,8			2,07	2,11	2,11
-Pyridinunlöslich	23,0			1,74	1,66	1,73
N_1-Anthrazit	7,1	38,2	1,8	1,24	1,30	1,29
Raša	5,9	47,6	10,4	1,60	1,62	1,63
Timav	10,4	24,5	7,3	0,94	0,96	0,55
Sečovlje	12,1	46,5	9,8	0,79	0,81	0,82
Kakanj	9,1	37,5	0,8	1,64	1,65	1,62
Velenje-Lignit	13,5	50,6	1,7	1,02	1,02	1,00
Velenje-Xylit	3,2	70,8	1,2	0,40	0,43	0,42
Velenje-Berge	83,5	13,0	0,2	0,35	0,37	0,37

Wie aus beiden Tabellen zu ersehen ist, gibt die beschriebene Mikromethode befriedigende Resultate.

Die Menge der Reagenzien ist für 0,1 bis 3,0 mg Stickstoff bemessen. Dies entspricht 5 bis 100 mg Kohle. Bei Gebrauch analysenreiner Chemikalien hat das Verfahren keinen Blindwert.

Die Methode eignet sich auch zu Stickstoffbestimmungen in Eiweißstoffen und anderen entsprechenden organischen Verbindungen.

Mit einer Destillationseinrichtung können täglich bis 30 Analysen ausgeführt werden. Wenn die Katalysatormischung Quecksilbersalze enthält, wird zur Ammoniakdestillation gewöhnlich eine sulfidhaltige Natronlauge verwendet*. Das zugesetzte Sulfid (gewöhnlich Natriumsulfid) hat den Zweck, die beim Aufschluß der Substanz gebildeten Quecksilber-Ammonium-Verbindungen zu zerstören. Auch wir gebrauchten anfangs eine sulfidhaltige Natronlauge. In zahlreichen Fällen beobachteten wir jedoch bei der Destillation eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff, der wegen seiner Wirkung auf die Indikatorfarbstoffe eine genaue Titration von Ammoniak unmöglich machte. Da wir mit sulfidfreier Natronlauge in keinem Falle niedrigere Analysenresultate feststellen konnten, haben wir auf die Sulfidzugabe verzichtet.

In der Tabelle 3 zeigen wir den Verlauf des Kjeldahl-Aufschlusses bei den beiden Kaliumpermanganat-Methoden nach *Beet*[1,2] und nach der beschriebenen Mikromethode an einer Anthrazit-Kohle.

* Die Anführung aller Arbeiten, die sich mit diesem Problem befassen, würde den Rahmen dieser Mitteilung weit überschreiten.

Tabelle 3

Versuchsdauer in Minuten	Verlauf des Aufschlusses und Farbe der Probe		
	Mikro-*Beet*[1]	Halbmikro-*Beet*[2]	Unsere Methode
0	Anheizung	Anheizung	Anheizung
2	Anfang des Siedens	—	Anfang des Siedens
3	schwarz	Anfang des Siedens	schwarz
5	schwarz	schwarz	braun
7	schwarz	schwarz	orange
10	schwarz	schwarz	farblos; wird noch 20 Minuten gekocht
20	braun	dunkelbraun	
25	orange	braun	
30	gelb	braun	Ende des Aufschlusses. Die Probe kommt zur Destillation
35	gelb	orange	
40	farblos; letzte Zugabe von $KMnO_4$; eine halbe Minute erwärmen. Aufschluß beendet: grün		
45		gelb	
50		farblos; weiter wie bei Mikro-*Beet*	
% N_2 gef.	0,68	1,21	1,34
	1,25	0,96	1,35
	0,64	1,32	1,33
	1,30	0,57	1,35

Die unbefriedigenden Resultate der *Beet*schen Methoden können auf folgende Weise erklärt werden: Der Aufschluß beginnt mit reiner Schwefelsäure, was eine anfänglich zu niedrige Siedetemperatur und dadurch eine langsamer anlaufende Zersetzung der Kohlensubstanz zur Folge hat. Diese äußert sich besonders bei dem Halbmikro-Verfahren. Durch die Zugabe des Oxydationsmittels wird der Siedepunkt der Reaktionsmischung zwar erhöht, jedoch wächst gleichzeitig auch die Gefahr einer Oxydation des Ammoniumsulfates, das in dieser mittleren Phase des Aufschlusses aus leicht zersetzbaren Bestandteilen der Kohle gebildet wird. Nach jeder Zugabe des Kaliumpermanganates wird die Probe wieder dunkel. Diese Tatsache erschwert die Erkennung des kritischen farblosen Zustandes und fördert die Gefahr einer Überdosierung des Oxydationsmittels und der damit verbundenen Stickstoffverluste. Nachdem die Probe farblos geworden ist, schreibt *Beet* eine größere Zugabe von Kaliumpermanganat vor, die nach seiner Ansicht eine Überführung der schwer zersetzbaren Pyridin-Substanzen in Ammoniak

veranlassen soll. Die Ausführung dieser Reaktion stellt nach unserer Meinung den schwächsten Punkt des Verfahrens dar. Die Oxydation von Pyridin-Substanzen zu Ammoniak und weiter zu elementarem Stickstoff ist nämlich von der Siedetemperatur der Aufschlußmischung abhängig. Bei hohen Temperaturen ist das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Stickstoffs verschoben, während bei zu niedrigen Temperaturen die Umsetzung nicht quantitativ verlaufen kann. Da die Temperatur der Reaktionsmischung bei zu großem Überschuß von Kaliumpermanganat über 450° C steigen kann, muß in diesem Falle auch mit einem thermischen Zerfall des Ammoniaks gerechnet werden. In dieser Beziehung bestehen in den Arbeiten des Verfassers[1,2] selbst noch Unklarheiten.

Außer den beschriebenen Mängeln weist das *Beet*sche Verfahren auch experimentelle Schwierigkeiten auf. Die vorgeschriebene Zugabe von Kaliumpermanganat muß jede halbe Minute erfolgen, was mit einer starken Rauchentwicklung und oft mit Explosionen im Aufschlußkolben verbunden ist.

Die hier beschriebene Methode hat diese Mängel nicht. Sie arbeitet bei einer günstigen Temperatur von rund 370° C und ermöglicht somit einen schnellen Aufschlußverlauf. Die Gefahr der thermisch bedingten Stickstoffverluste ist ausgeschlossen. Unsere Methode gebraucht keine aktiven Oxydanzien. Eine Oxydation des Ammoniaks zu elementarem Stickstoff kann auf diese Weise nicht eintreten. Das Ende des Aufschlusses ist eindeutig zu erkennen.

Das notwendige Nachkochen (afterboil) kann für die Aufschlußdauer als Nachteil betrachtet werden, da ohne dieses die Analyse noch kürzer sein könnte.

Zusammenfassung

Es wird eine Mikromethode zur Bestimmung von Stickstoff in Kohlen nach *Kjeldahl* beschrieben. Das Verfahren ist für Mengen von 0,1 bis 3,0 mg Stickstoff ausgearbeitet. Dies entspricht etwa 5 bis 100 mg Kohle. Die Probe wird mit konz. Schwefelsäure unter Zugabe einer Katalysatormischung aufgeschlossen, Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf ausgetrieben und wie gewöhnlich titrimetrisch bestimmt. Der Aufschluß dauert je nach der Kohlensorte 4 bis 10 Minuten. Mit einer Destillationseinrichtung können täglich 30 Analysen ausgeführt werden. Es wird auf die Mängel der von *Beet* eingeführten Kaliumpermanganat-Methode hingewiesen.

Summary

A method is described for the Kjeldahl determination of nitrogen in coals. The method has been worked out for amounts of nitrogen from 0.1 to 3.0 mg nitrogen, which correspond to about 5 to 100 mg of coal. The sample is decomposed with concentrated sulfuric acid with the aid of a

catalyst mixture. The ammonia is expelled with steam and determined titrimetrically in the ordinary way. The decomposition requires 4 to 10 minutes depending on the kind of coal involved. With a distillation setup, it is possible to make 30 analyses per day. The deficiencies of the potassium permanganate method introduced by *Beet* are pointed out.

Résumé

Description d'une microméthode de dosage de l'azote dans les charbons par la technique de Kjeldahl. Le mode opératoire a été mis au point pour des quantités d'azote comprises entre 0,1 et 3 mg correspondant à des quantités de charbon variant de 5 à 100 mg. La prise d'essai est minéralisée par l'acide sulfurique concentré en présence d'un mélange catalyseur. L'ammoniac est extrait du mélange réactionnel par entraînement à la vapeur et dosé par la méthode titrimétrique habituelle. La durée de l'attaque varie de 4 à 10 minutes suivant les espèces de charbon; avec un appareillage de distillation il est possible d'effectuer 30 analyses par jour. L'auteur mentionne les défauts de la méthode au permanganate de potassium préconisée par *Beet*.

Literatur

Von etwa 260 Arbeiten, die den Verfassern im Original oder in Auszügen bekannt sind, werden hier nur die im Texte erwähnten Publikationen angegeben.

[1] *A. E. Beet*, Nature **175**, 513 (1955).
[2] *A. E. Beet*, J. App. Chem. **4**, 373 (1955).
[3] *A. E. Beet* und *R. Belcher*, Fuel **17**, 53 (1938).
[4] *M. Dermelj* und *L. Strauch*, Vestnik Slov. Kem. društva **2**, 77 (1955).
[5] *M. Dermelj* und *L. Strauch*, Bull. sci. Youg. **2**, 104 (1956).
[6] *G. R. Lake*, Analyt. Chemistry **24**, 1806 (1952).
[7] *W. Lange* und *W. Winzen*, Glückauf **89**, 24 (1953).
[8] *P. L. Kirk*, Adv. Protein Chem. **3**, 139 (1947).

Aus dem Institut für pharmazeutische Chemie der Masaryk-Universität, Brünn, Tschechoslowakei

Anwendung der Koflerschen Mikromethoden in der Arzneimittelanalyse. III

Quantitative Analyse binärer Gemische

Von

Aleš Sekera und **Jaroslav Pokorný**

(Eingelangt am 30. Juli 1956)

In den vorangehenden Mitteilungen[1,2] befaßten wir uns mit der Anwendung der *Kofler*-Mikromethoden zur Identifizierung von Präparaten des tschechoslowakischen Arzneibuches (1. Ausgabe 1947 mit Nachtrag 1952) mit Hilfe von Schmelzpunkt- und Brechungsexponentbestimmung, und zwar sowohl der reinen Substanzen als auch geeigneter eutektischer Gemische.

Die *Kofler*-Mikromethoden kann man aber auch zur Analyse einfacher Substanzgemische benützen, vor allem auf Grund der Brechungsexponentenmessung ihrer Schmelze[3,4]. Die Vorteile dieser bisher nicht hoch genug eingeschätzten Methode führten uns zu ihrer Anwendung bei der quantitativen Analyse einer Reihe in der Praxis benutzter binärer Arzneimittelgemische. Im folgenden berichten wir über unsere Ergebnisse bei 19 solchen Gemischen (Übersichtstabelle 20).

Die experimentellen Werte sind in Tabelle 1 bis 19 angeführt. Daraus ergibt sich, daß sich diese Methode bei 5 Gemischen (6, 7, 12, 16, 18) als unbrauchbar erwies (zu kleiner Unterschied der Brechungsexponenten, Nichtmischbarkeit der Schmelzen, Flüchtigkeit der Komponenten). Bei 9 Gemischen (2, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 15, 19) war es möglich, die Bestimmung im ganzen Konzentrationsbereich auszuführen; bei 5 Gemischen (1, 3, 13, 14, 17) bloß teilweise. In der Praxis ist jedoch diese Tatsache meist nicht von Nachteil, denn es bleiben gerade jene Konzentrationen analytisch erreichbar, die in der Rezeptur benützt werden (Gemisch Nr. 1, 3, 13, 14).

Experimenteller Teil

Angewandte Einrichtung und Chemikalien

Kofler-Heiztisch mit thermoelektrischer Temperaturmessung und korrigierter Temperaturskala. Bei der Messung wurde ein 1 mm dickes Rotfilter RG 1 der Jenaer Glaswerke Schott u. Gen. (Schmelze Nr. 34904) mit maximaler Durchlässigkeit zwischen 620 bis 640 mμ benutzt. Es wurde bei 100facher Vergrößerung gearbeitet.

Eine *Glaspulverskala* mit folgenden Brechungsexponenten:

1,46588	1,51738	1,53889	1,59254	1,64424
1,48825	1,52136	1,55673	1,6054	1,64671
1,49261	1,52216	1,56667	1,61318	1,65434
1,5033	1,52240	1,57385	1,62473	1,65515
1,50581	1,53250	1,5811	1,63636	1,66374
				1,67330

Die *angewandten Chemikalien* entsprachen den Forderungen des tschechoslowakischen Arzneibuches (2. Ausgabe 1955).

Arbeitsvorgang

Es wurde nach der üblichen, von *Kofler*[3] beschriebenen Mikromethode gearbeitet.

Die gemessenen Werte sind in Tabelle 1 bis 19 angegeben und in Tabelle 20 zusammengefaßt. K bedeutet die Kristallisation der Schmelze bei den Bestimmungen, Z deren Zersetzung.

Tabelle 1

Acetylsalicylsäure (A) und Coffein (B)

% B	Lichtbrechung 1,49261 bei °C
0	129
5	134—135
10	143,5—144,5
15	151,5
20	157,5
25	166—167
30	171
100	260—262

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,7% pro 1°.

Anmerkung: Der Zerfall von A verunmöglicht die Bestimmung der Gemische mit höherer Konzentration an B.

Tabelle 2

Acetylsalicylsäure (A) und Phenacetin (B)

% B	Lichtbrechung bei °C	
	1,49261	1,50581
0	129	K
10	137—138	106 K
30	147	116—117
50	159	126—127
70	168	136—137
90	175	143
100	173—174	145—146

Bestimmungsempfindlichkeit: 2,5% pro 1°.

Anmerkung: Wegen Zerfalls von A ist die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Zusammensetzung der Gemische nicht linear.

Die *Bestimmungsempfindlichkeit*, die durch die Differenz der Brechungsexponenten einzelner zu bestimmenden Komponenten gegeben ist, bewegte sich bei den untersuchten Gemischen im Bereich von 0,25 bis 3%.

Die *Reproduzierbarkeit* der gefundenen Werte war in den meisten Fällen sehr gut und ist bei den in den Tabellen angeführten Intervallen der gefundenen Werte zum Ausdruck gebracht.

Tabelle 3

Acetylsalicylsäure (A) und Codeinphosphat (B)

% B	Lichtbrechung bei ° C		
	1,48825	1,49261	1,50581
0	137—138	127—130	93—95
5	149—151	137—139	103—105
10	159—161	144—146	110—112
15	166—168	147—149	114—116
20	171—173	152—154	118—120
100	1,55673—1,56667 beim Schmp.		

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,5—1,0% pro 1°.

Anmerkung: Wegen Zerfalls von A ist die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Zusammensetzung der Gemische nicht linear.

Tabelle 4

Coffein (A) und Phenacetin (B)

% A	Lichtbrechung bei ° C	
	1,50581	1,49261
0	146	—
15	156	—
25	162—163	—
35	169	201
50	180,5 K	214—215
65	K	225—226
75	—	234—235
85	—	245
100	—	260—262

Bestimmungsempfindlichkeit: 1,2% pro 1 .

Anmerkung: Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Zusammensetzung der Gemische bei Benützung des Glaspulvers $n_D = 1{,}49261$ ist nicht linear.

Tabelle 5

Coffein (A) und Acetanilid (B)

% A	Lichtbrechung 1,52240 bei ° C	1,50581 bei ° C	1,49261 bei ° C
0	133—135	172—174	202—204
15	139—141	—	—
25	144—146	188—190	212—214
50	K	202—204	225—228
75	—	215—218	245—247
100	—	—	260—262

Bestimmungsempfindlichkeit: 1,6% pro 1°.

Anmerkung: Bei Gemischen mit höherem B-Gehalt ist es bei höheren Temperaturen wegen starker Flüchtigkeit dieser Komponente nötig, mit größerer Gemischmenge (5 bis 7 mg) zu arbeiten und die Glaspulver in der Tropfenmitte der Schmelze zu betrachten.

Tabelle 6

Coffein (A) und Amidopyrin (B)

Lichtbrechung von A:	1,49261 bei 260—262°
	1,48825 bei 273—276°
Lichtbrechung von B:	1,53889 bei 118—120°
	1,53250 bei 133—136°
Lichtbrechung des Gemisches mit 10% A-Gehalt:	1,53889 bei 118—120°

Die Bestimmung läßt sich wegen zu kleiner Brechungsexponentendifferenz der Komponenten nicht durchführen.

Tabelle 7

Coffein (A) und Phenyläthylbarbitursäure (B)

% A	Lichtbrechung 1,53250 bei ° C
0	168—170
25	168—170
50	168—170
75	K

Die Werte für das reine Coffein s. Tabelle 6.

Die Bestimmung läßt sich wegen zu kleiner Brechungsexponentendifferenz der Komponenten nicht durchführen.

Bei der *Bereitung von Gemischen* der untersuchten Stoffe wurden die einzelnen Komponenten mit einer Genauigkeit von ± 0,2 mg abgewogen. Einzelne Einwaagen wurden immer so gewählt, daß das Gemisch zirka 500 mg betrug. Die Zusammensetzung ist in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle 8

Amidopyrin (A) und Diäthylbarbitursäure (B)

% A	Lichtbrechung				
	1,53250	1,51738	1,5033	1,48825	1,46588
	bei °C				
0	—	—	—	—	169—171
20	—	—	—	146—148	—
40	—	—	—	177—179 Z	—
50	—	K	148—151	192—194 Z	—
60	K	128—130	163—165	—	—
80	111—113	152—153	189—193 Z	—	—
100	133—136	175—176	—	—	—

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,6% pro 1°.

Anmerkung: Da kein Glas mit dem nötigen Brechungsexponenten (zirka 1,475) zur Verfügung stand, konnte der Konzentrationsbereich 0 bis 20% A nicht durchgemessen werden.

Die Gemischschmelze wird gelb (Entstehen farbiger Molekularverbindungen).

Tabelle 9

Amidopyrin (A) und Phenyläthylbarbitursäure (B)

% B	Lichtbrechung		
	1,53889	1,53250	1,52240
	bei °C		
0	118—120	133—136	164—166
30	137—138	149—151	176—178
70	143—145	157—160	189—191
100	K	168—170	198—199

Bestimmungsempfindlichkeit: 3% pro 1°.

Anmerkung: Die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Gemischzusammensetzung ist nicht linear, hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen (Entstehen von Molekularverbindungen).

Tabelle 10

Amidopyrin (A) und Diallylbarbitursäure (B)

% A	Lichtbrechung 1,53250	1,51738	1,5033	1,48825
	bei ° C			
0	—	—	—	150—152 K
25	—	—	142—145	187—189
50	92—94	132—134	168—170	220 Z
75	116—118	157—159	197—199 Z	—
100	133—136	172—174 Z	—	—

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,8 bis 1,3% pro 1°.

Anmerkung: Die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Gemischzusammensetzung ist nicht linear (Entstehen von Molekularverbindungen). Bei Bestimmung des 50%-Gemisches mit Glaspulver $n_D = 1{,}5033$ war es nötig, die Glaspulver in der Mitte eines größeren Schmelztropfens zu betrachten und die Temperatur erst nach Stabilisierung des Brechungsexponenten abzulesen (die anfangs beobachtete Temperatur von 177 bis 179° sinkt nach 4 bis 5 Minuten auf den angeführten konstanten Wert).

Tabelle 11

Amidopyrin (A) und Phenacetin (B)

% A	Lichtbrechung 1,53889	1,53250	1,51738	1,50581
	bei ° C			
0	—	—	—	145—146
15	—	—	K	155—156
25	—	—	135—137	160—162
40	—	K	144,5—145,5	—
50	97—101 K	113—114	147—151	—
75	107—110	122,5—125,5	162—163 Z	—
100	118—120	133—136	—	—

Bestimmungsempfindlichkeit: 1,6 bis 2,5% pro 1°.

Tabelle 12

Amidopyrin (A) und Kodeinphosphat (B)

Lichtbrechung von A: 1,53250 bei 133—136°
1,51738 bei 175—176°
Lichtbrechung von B: 1,55673—1,56667 beim Schmp.

Die Bestimmung ist nicht durchführbar, da keine gegenseitige Mischbarkeit der geschmolzenen Komponenten besteht.

Tabelle 13

Amidopyrin (A) und Chininhydrochlorid (B)

% B	Lichtbrechung bei °C	
	1,55673	1,53889
0	K	118—120
25	104—106	144—146
50	135—145	182—186 Z
100	nicht durchführbar	

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,8% pro 1° (praktisch schwer erreichbar).

Anmerkung: Die Messung ist erst nach dem Entweichen des Kristallwassers der Komponente B durchführbar (Blasenbildung).

Die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Zusammensetzung der Gemische ist nicht linear.

Tabelle 14

Phenyläthylbarbitursäure (A) und Papaverinhydrochlorid (B)

% B	Lichtbrechung bei °C	
	1,56667	1,53250
0	—	168—170
15	104—106	199—202
25	131—133	236—237
35	155—157	—
50	195—197	—
100	Z	Z

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,4% pro 1° (praktisch schwer erreichbar).

Anmerkung: Die bei höheren Temperaturen gemessenen Werte (Glas $n_D = 1{,}53250$) sind wegen Zersetzung beider Gemischkomponenten schwieriger reproduzierbar (Blasenbildung).

Tabelle 15

Phenyläthylbarbitursäure (A) und α-Bromisovalerianylharnstoff (B)

% A	Lichtbrechung bei °C			
	1,52240	1,50581	1,49261	1,46588
0	—	—	—	173—175
25	—	116—118	154—156	—
40	—	141—143	181—182	—
50	116—117	163—165	205—207	—
75	162—164	—	—	—
100	198—199	—	—	—

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,6% pro 1°.

Anmerkung: Da kein Glas mit dem nötigen Brechungsexponenten (zirka 1,475) zur Verfügung stand, konnte der Konzentrationsbereich 0 bis 25% A nicht durchgemessen werden.

Tabelle 16

Salicylsäurephenylester (A) und Hexamethylentetramin (B)

Lichtbrechung von A: 1,56667 bei 70°
1,55673 bei 93—94°
Lichtbrechung von B: nicht durchführbar

Die Bestimmung ist nicht durchführbar, da das Hexamethylentetramin bei geringer Temperatur nicht schmilzt und sich nicht einmal in der Schmelze des Salicylsäurephenylesters auflöst. Bei höheren Temperaturen (180 bis 200°) kommt es zur Zersetzung des Gemisches.

Tabelle 17

Sulfanilamid (A) und Harnstoff (B)

% A	Lichtbrechung bei °C					
	1,48825	1,55673	1,56667	1,57385	1,5811	1,59254
0	86—88	—	—	—	—	—
60	—	98—100	zirka 72	—	—	—
70	—	139—141	109—111	—	—	—
80	—	—	157—159	126—128	—	—
90	—	—	—	165—167	142—144	—
100	—	258—259	229 231	201—203	180—181	143—145

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,25% pro 1°.

Anmerkung: Die Bestimmung im Konzentrationsbereich von 0 bis 60% A ist wegen Nichtreproduzierbarkeit der gefundenen Werte (Zersetzung des Harnstoffes) nicht durchführbar.

Tabelle 18

Theophyllin (A) und Diäthylendiamin (B)

Lichtbrechung von A: 1,52136 bei 281—283°
1,52240 bei 277—278°

Lichtbrechung von B: wurde nicht festgestellt

Die Bestimmung ist wegen allzu starker Flüchtigkeit des Diäthylendiamins (bei Erhitzen auf 120° entweicht es völlig aus dem Präparat) und wegen zu großer Schmelzpunktdifferenz der Komponenten nicht durchführbar. Außerdem war wegen des zu niedrigen Brechungsexponenten des Diäthylendiamins (unter $n_D = 1{,}46$) ein passendes Glas nicht verfügbar.

Tabelle 19

Santonin (A) und Phenolphthalein (B)

% B	Lichtbrechung bei °C		
	1,5033	1,53889	1,57385
0	164—166	—	—
25	240—242	142—144	—
50	—	219—221 Z	115—117
75	—	zirka 290 Z	196—198
100	—	—	263—264

Bestimmungsempfindlichkeit: 0,33% pro 1°.

Tabelle 20. Übersicht der untersuchten Gemische und der Ergebnisse

Gemisch Nr.	Komponente A	Komponente B	Bestimmungsbereich % B-Komponente	Bestimmungsempfindlichkeit % pro 1°
1	Acetylsalicylsäure	Coffein	0— 30	0,7
2	„	Phenacetin	0—100	2,5
3	„	Kodeinphosphat	0— 20	0,5—1,0
4	Coffein	Phenacetin	0—100	1,2
5	„	Acetanilid	0—100	1,6
6	„	Amidopyrin	Bestimmung nicht durchführbar	
7	„	Phenyläthylbarbitursäure	Bestimmung nicht durchführbar	
8	Amidopyrin	Diäthylbarbitursäure	0—100	0,6
9	„	Phenyläthylbarbitursäure	0—100	3
10	„	Diallylbarbitursäure	0—100	0,8—1,3
11	„	Phenacetin	0—100	1,6—2,5
12	„	Kodeinphosphat	Bestimmung nicht durchführbar	
13	„	Chininhydrochlorid	0— 50	[0,8]
14	Phenyläthylbarbitursäure	Papaverinhydrochlorid	0— 50	[0,4]
15	„	α-Bromisovalerianylharnstoff	0—100	0,6
16	Salicylsäurephenylester	Hexamethylentetramin	Bestimmung nicht durchführbar	
17	Sulfanilamid	Harnstoff	0—40	0,25
18	Theophyllin	Diäthylendiamin	Bestimmung nicht durchführbar	
19	Santonin	Phenolphthalein	0—100	0,33

Zusammenfassung

Die mikrorefraktometrische Methode nach *Kofler* wurde auf die Komponentenbestimmung 19 binärer Arzneimittelgemische angewendet. Bei 9 Gemischen war es möglich, die Bestimmung im ganzen Konzentrationsbereich durchzuführen, bei 5 Gemischen nur teilweise. Bei weiteren 5 Gemischen war diese Methode nicht anwendbar.

Summary

The *Kofler* microrefractometric method was used for determining the components of 19 binary mixtures of medicinals. In 9 cases it was possible to accomplish the determination over the entire range of concentrations, but only partially in 5 cases. The method was found inapplicable in 5 cases.

Résumé

La méthode microréfractométrique de *Kofler* a été appliquée à la détermination des composants de 19 mélanges médicamenteux binaires. Pour 9 d'entre eux la détermination était possible dans tout le domaine des concentrations et pour 5 autres dans un domaine partiel. Pour les 5 derniers cette méthode était inapplicable.

Literatur

[1] *A. Sekera* und *J. Kráčmar*, Českoslov. farm. **4**, 173 (1955).
[2] *A. Sekera* und *J. Kráčmar*, Českoslov. farm. **4**, 232 (1955).
[3] *L.* und *A. Kofler*, Thermo-Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie. 1954.
[4] *A. Sekera* und *J. Pokorný*, Českoslov. farm. **5**, 479 (1956).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest, Ungarn

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluorbestimmung in organischen Verbindungen

Von

Ladislaus Mázor

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1956)

Da in den letzten zwei Jahrzehnten fluorhaltige organische Verbindungen sowohl in der wissenschaftlichen Forschungsarbeit als auch in der Industrie immer mehr und mehr zur Verwendung kamen, entwickelten sich auch die zu deren Untersuchung erforderlichen analytischen Verfahren rasch, obwohl die außerordentlichen Eigenschaften dieser Verbindungen oft große Schwierigkeiten mit sich bringen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in diesen Verbindungen läßt sich mit der üblichen Methode der Mikroelementaranalyse nicht durchführen, da bei der Pyrolyse des Moleküls entstehender Fluorwasserstoff einerseits die Rohrfüllung angreift, anderseits in den Absorptionsröhren absorbiert wird, wodurch er eine unerwünschte Gewichtsvermehrung verursacht. Zur Beseitigung dieser störenden Wirkung bringen *W. H. Throckmorton* und *G. H. Hutton*[1] Magnesiumoxyd, *R. Belcher* und *R. Goulden*[2] Natriumfluorid in das Verbrennungsrohr, um den Fluorwasserstoff zu binden. Der Fluorgehalt wird sodann in einer abgesonderten Probe bestimmt. Die organische Substanz wird gewöhnlich in Anwesenheit von Alkalimetallen oder Alkaliperoxyd in einer Bombe aufgeschlossen, wonach in der erhaltenen Alkalifluoridlösung das Fluor gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmt wird.

In der Literatur finden sich Mikroverbrennungsverfahren, wonach das Fluor mit dem Kohlenstoff oder mit dem Wasserstoff zugleich bestimmt wird. Nach dem Verfahren von *O. I. Millner*[3] wird von den Pyrolyseprodukten zuerst das Fluor in einem Feuchtabsorber gebunden und sodann alkalimetrisch titriert. Das Kohlendioxyd wird von „Ascarit"

absorbiert und gravimetrisch bestimmt. *J. F. Miller, H. Hunt, H. B. Hass* und *E. T. McBee*[4] unterwarfen die Substanz in Stickstoffatmosphäre bei 1300° C in einem Platinrohr der Pyrolyse und ließen die Produkte von Wasser absorbieren. Falls von den Halogenen nur Fluor zugegen ist, wird es nach Filtration titriert, wenn aber auch Chlor anwesend ist, wird es jodometrisch bestimmt. Ein Teil der Lösung wird mit Wasserstoffperoxyd oxydiert und sodann der gesamte Säuregehalt titriert. Der Wasserstoffgehalt wird aus den Titrationsergebnissen durch Berechnung bestimmt. *O. D. Teston* und *McKenna*[5] verbrannten die keinen Wasserstoff enthaltenden organischen Halogenverbindungen in Sauerstoffatmosphäre bei 1000° C. Das Chlor wurde mit Silber gebunden, das zu Siliciumfluorid umgesetzte Fluor wurde an aktivem Aluminiumoxyd adsorbiert und gravimetrisch bestimmt. Kohlendioxyd wurde mit Hilfe von Ascarit gebunden. *W. Bodenheimer* und *M. Goldstein*[6] führten die Verbrennungsprodukte der bei 1000° C pyrolytisch zersetzten Substanz durch eine bei 180° C gehaltene Bleioxydschicht, die das Fluor bindet und eine entsprechende Wassermenge freisetzt. Der Fluorgehalt wurde aus der Menge des Wassers durch Berechnung bestimmt. *H. S. Clark* und *O. W. Rees*[7] verbrannten die Substanz im Sauerstoffstrom und titrierten den Fluorwasserstoff nach dessen Absorption. *N. E. Gelman* und *O. M. Korsun*[8] beseitigten bei der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes die störende Wirkung des Fluors, dessen Menge ebenfalls bestimmt wurde, indem die zu untersuchende Substanz in ein verschließbares Quarzröhrchen gebracht und mit ausgeglühtem Magnesiumoxyd bedeckt wurde. Das Fluor wird bei der Zersetzung der Substanz als Magnesiumfluorid gebunden, Kohlendioxyd und Wasser werden in üblicher Weise bestimmt. Der Fluorgehalt der Substanz wird aus der Gewichtsänderung des Magnesiumoxyds berechnet. Über die verschiedenen Analysemethoden fluorhaltiger organischer Verbindungen berichtet *R. Belcher*[9] in einer zusammenfassenden Mitteilung unter Berücksichtigung auch der zur Bestimmung geringer Fluormengen ausgearbeiteten Methoden.

Wie aus dieser kurzen, aber unvollständigen Übersicht hervorgeht, lösen die bisher bekannten Verfahren das Problem der gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffes, Wasserstoffes und Fluors in einer einzigen Einwaage noch bei weitem nicht vollkommen. Diesem Ziele entspricht noch am ehesten die Methode von *N. E. Gelman* und *O. M. Korsun*, obwohl sich auch hier gewisse Schwierigkeiten zeigen, wenn leicht flüchtige, schwer zersetzbare organische Verbindungen analysiert werden sollen.

Da die meisten organischen Fluorverbindungen zufolge der energiereichen Fluor-Kohlenstoffbindung schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen flüchtig und relativ schwer zersetzbar sind, kann man

Fluor von den gasförmigen Pyrolyseprodukten der zersetzten Substanz mit Hilfe eines solchen Stoffes abtrennen, der den Fluorwasserstoff vollkommen bindet, den Wasserdampf und das Kohlendioxyd aber durchläßt. Da darauf geachtet werden muß, daß die Pyrolyseprodukte in vollständig zersetztem Zustand zu dem Absorber gelangen, wenden die zur Zeit bekannten Verfahren eine Temperatur von mindestens 1000° C bei der Verbrennung an. Diese hohe Temperatur erfordert aber die Verwendung besonderer Röhren und Öfen, so daß die Verbrennung nicht in den üblichen mikroanalytischen Einrichtungen der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorgenommen werden kann.

Diese Schwierigkeiten veranlaßten uns, eine Methode auszuarbeiten, die einerseits die Durchführung der Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor in einer Einwaage ermöglicht, anderseits mit Hilfe üblicher C-H-Bestimmungsapparaturen (so z. B. im Apparat der Firma Hösli) ohne wesentliche Änderung vorgenommen werden kann. Falls man eine höhere Verbrennungstemperatur und damit die Umänderung der Apparatur vermeiden will, muß man eine Substanz zusetzen, die das Fluor nicht nur in Form einer hitzebeständigen Verbindung bindet, sondern die vollständige Zersetzung der Pyrolyseprodukte schon bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur fördert.

Es wurden sämtliche Metalloxyde und Peroxyde untersucht, die sich leicht mit Fluorwasserstoff zu hitzebeständigen Metallfluoriden umsetzen, beim Erhitzen Sauerstoff verlieren und weder Kohlendioxyd noch Wasser binden. Für unsere Zwecke bewährte sich am besten das Plumboorthoplumbat (Minium, Pb_3O_4). Dieses zerfällt bei 500 bis 550° C nach folgender Gleichung:

$$2\ Pb_3O_4 = 6\ PbO + O_2.$$

In Sauerstoffatmosphäre beginnt diese Zersetzung erst bei 550 bis 600° C, also bei der üblichen Temperatur des Langbrenners der Preglschen Mikro-C-H-Bestimmungsapparatur. Das Minium bzw. das aus ihm durch Pyrolyse entstandene Bleioxyd reagieren mit dem Fluorwasserstoff nach folgenden Gleichungen:

$$2\ Pb_3O_4 + 6\ H_2F_2 = 6\ PbF_2 + 6\ H_2O + O_2,$$

$$PbO + H_2F_2 = PbF_2 + H_2O.$$

Das Minium wirkt bei 550 bis 600° C heftig oxydierend, wodurch in den Pyrolyseprodukten der Analysenprobe die noch vorhandenen organischen Bindungen vollkommen zerstört werden; der Wasserstoff setzt sich in Wasser, der Kohlenstoff in Kohlendioxyd um. Nach unseren Erfahrungen ist dieser Zerfallsprozeß so rasch und vollständig, daß die Universalfüllung nach *Pregl* schon durch eine 10 bis 15 mm lange Miniumschicht ersetzt werden kann. Wurde dagegen das Minium ins Schiffchen

gefüllt, so war die Oxydationswirkung wegen der kleinen Oberfläche nicht ausreichend. Schon mit einer verhältnismäßig kleinen Miniummenge konnten wir eine vollständige Oxydation der Pyrolyseprodukte und Absorption des Fluorwasserstoffes erreichen, wenn wir das Innere eines 20 bis 40 mm langen Röhrchens von etwa 1 mm Wandstärke und einem etwas kleineren äußeren Durchmesser als der des Verbrennungsrohres mit Miniumsuspension in einer Schichtdicke von 0,5 bis 1 mm überzogen. Dieses Röhrchen durfte aber weder aus Glas noch aus Quarz oder Platin verfertigt werden, da das Minium bei der erforderlichen Temperatur solches Material schon angreift. Gesintertes Aluminiumoxyd (Alundum) zeigte sich aber für diesen Zweck als geeignet, da es durch das Minium nicht aufgeschlossen wird. Fluorwasserstoff greift aber auch das Alundum an, falls das Minium an seinen Wänden keine zusammenhängende Schicht bildet. Falls keine Bestimmung des in der Miniumschicht gebundenen Fluors beabsichtigt wird, kann man es entweder durch Destillation entfernen oder ein aus Glas oder Quarz verfertigtes Rohr anwenden. Da wir zur Bestimmung des Fluors auch gravimetrische Mikromethoden anwenden wollten, konnten wir Röhrchen zu unseren Versuchen nicht brauchen, aus denen nach der Ablösung der Miniumschicht solche Substanzen (z. B. Silicat) in Lösung gehen, die die Bestimmung stören. Die zu unseren Versuchen gebrauchten Alundum-Röhrchen wurden im Institut für Elektrochemie der Technischen Universität Budapest ausgeformt und sodann bei hoher Temperatur gesintert. Die Röhrchen waren ein wenig durchscheinend und von einer charakteristischen rosa Farbe.

Bei der Verbrennung fluorfreier organischer Verbindungen wurde das ungefähr 40 mm lange Alundumrohr — das vorher mit der Miniumschicht überzogen und bei 200° C getrocknet wurde — in das leere Verbrennungsrohr so tief eingeschoben, daß es sich ungefähr in der Mitte des Langbrenners befand. Bei der nach der angegebenen Arbeitsvorschrift durchgeführten Verbrennung fester oder flüssiger Verbindungen stimmten die erhaltenen Werte des Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehaltes mit den theoretischen Werten gut überein. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen konnten aber nur dann genaue Ergebnisse erzielt werden, wenn in die Endung des Verbrennungsrohres auch die allgemein übliche, auf 180° C erhitzte Bleidioxydschicht eingesetzt wurde. Das Alundumrohr mußte erst nach 10 bis 15 Verbrennungen ersetzt werden.

Bei der Verbrennung fluorhaltiger organischer Verbindungen wurde beobachtet, daß ein Teil des Fluorwasserstoffes die Wand des gläsernen Verbrennungsrohres angreift. Obwohl die auf Kohle und Wasserstoff bezogenen Werte auch in diesem Falle einwandfrei waren, mußte im Interesse der Fluorbestimmung dafür gesorgt werden, daß die Pyrolyseprodukte, bevor sie das Alundumrohr erreichen, mit der Glaswand des

Verbrennungsrohres nicht in Berührung kommen. Diejenigen Verfahren[4,10,11], bei denen der Fluorwasserstoff nach der Verbrennung absorbiert und dann titriert oder kolorimetriert wird, wenden ein Verbrennungsrohr aus Platin an. In unserem Fall schien es überflüssig, das ganze Verbrennungsrohr aus Platin anzufertigen; es genügte, nur jenen Teil des Rohres daraus herzustellen, in dem die Pyrolyseprodukte vom Schiffchen bis zum Alundumrohr wandern. Dieser Teil hat eine Länge von 140 mm. Es wurde ein dünnwandiges Platinrohr verfertigt, dessen äußerer Durchmesser nur um wenig kleiner war als der innere Durchmesser des Supremax-Verbrennungsrohres; seine Endung verjüngt sich konisch zu einem Schnabel von 10 mm Länge und 2 mm Durchmesser. Die Seitenwände dieses dünneren Rohres wurden an mehreren Stellen durch-

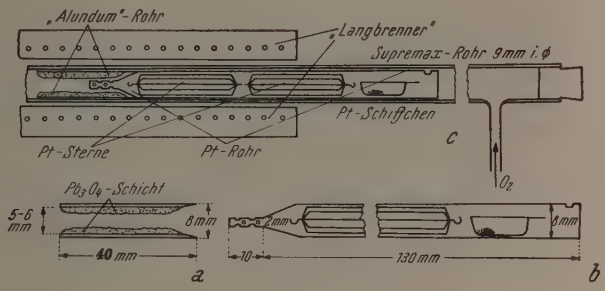


Abb. 1

löchert; die Dämpfe der Pyrolyseprodukte treten durch diese Löcher und kommen mit der Miniumschicht auf einer um so größeren Oberfläche in Berührung. Das konische Ende des Platinrohres wurde in das mit der Miniumschicht versehene Rohr, dessen eine Öffnung dem Platinrohr entsprechend konisch erweitert wurde, eingeschoben. Auf diese Weise können das Platin- und das Alundumröhrchen, wenn auch nicht vollkommen, so doch genügend gasdicht zusammengepaßt werden. In das Platinrohr wurden in einer Länge von ungefähr 100 mm Platinsterne eingeführt; der übrige, ungefähr 30 mm lange Raum diente für das Verbrennungsschiffchen. Das Platinrohr und das daran befestigte Alundumröhrchen wurden in das gläserne Verbrennungsrohr der Mikro-C-H-Einrichtung der Firma Hösli derart eingeführt, daß sich das Alundumröhrchen und zwei Drittel des Platinrohres über dem Langbrenner (bei ungefähr 570° C) befanden, ein Drittel des Platinrohres ragte in den kalten Teil des Verbrennungsrohres. Die zusammengestellte Anordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Die Bestimmung wurde mit Hilfe dieser Einrichtung nach der folgenden Arbeitsvorschrift durchgeführt. Zunächst wurde das Alundumrohr vor-

bereitet: Aus Minium (p. a.) wurde mit Wasser ein dicker — jedoch noch flüssiger — Brei bereitet, der in das Alundumröhrchen hineingegossen wurde. Der Brei von entsprechender Konsistenz floß durch das Alundumröhrchen und überzog dessen innere Oberfläche mit einer zusammenhängenden Schicht von ungefähr 1 mm Dicke. Das Rohr wurde sodann 2 Stunden bei 200° C getrocknet. Die trockene, annähernd 0,3 bis 0,5 mm dicke Miniumschicht haftete ohne Risse an. Nach Abkühlung des Rohres wurde in dessen konische Öffnung das Platinrohr eingepaßt und sodann beide Rohre zusammen vorsichtig in das gläserne Verbrennungsrohr der aufgeheizten Apparatur eingeschoben. Die Mündung des Verbrennungsrohres wurde mit einem Stopfen verschlossen, wonach man 30 Minuten mit der üblichen Geschwindigkeit Sauerstoffgas durchströmen ließ. Nach Ablauf dieser Zeit stellte sich das Feuchtigkeitsgleichgewicht wieder her. Bei Serienversuchen genügt diese Zeit zur Wägung des Absorptionsrohres und zur Einwaage der zu untersuchenden Substanz. Nach 30 Minuten wird der Stopfen aus dem Verbrennungsrohr entfernt und mit Hilfe eines Platinhakens werden das Platinrohr und damit auch das Alundumrohr bis zur Mündung des Verbrennungsrohres zurückgezogen und das Platinverbrennungsschiffchen mit der eingewogenen Probe ungefähr 10 mm weit eingeschoben. Danach werden die Absorptionsröhrchen an den Schnabel des Verbrennungsrohres angeschlossen, mit der Mariotteschen Flasche verbunden, die Platin- und Alundumröhre auf ihren früheren Platz rasch vorgeschoben und das Rohr mit dem Stopfen verschlossen. Als Füllungsmaterial der Absorptionsröhrchen dienen Magnesiumperchlorat und Ascarit. Das Sauerstoffgas wurde zuerst durch ein mit Platinasbest gefülltes, aufgeheiztes Katalysatorrohr geleitet, von wo das Gas in ein die Geschwindigkeit regulierendes Niveaugefäß gelangte. Um den vor dem Blasenzähler befindlichen, mit Ascarit und Magnesiumperchlorat gefüllten Trockner vor Feuchtigkeit zu schützen, wurde der Sauerstoff durch einen mit Calciumchlorid gefüllten Trockenturm geleitet. Der Blasenzähler wurde mit 50%iger Kaliumhydroxydlösung gefüllt. Zwischen die Absorptionsröhrchen und die Mariottesche Flasche wurde ebenfalls ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Trockenröhrchen geschaltet. Im Verbrennungsrohr befand sich außer den Platin- und Alundumröhrchen, der zur Zersetzung der Stickstoffoxyde dienenden Bleidioxydschicht und der zwischen den zwei Öfen den Temperaturübergang sichernden Silberwolleschicht keine andere Füllung. Bei der Untersuchung flüssiger Substanzen wurden diese wie üblich in Kapillaren gewogen. Die Kapillare wurde mit ihrer Mündung nach hinten in das Platinrohr eingesetzt. Bei der Untersuchung sehr flüchtiger Substanzen wurde dessen Mündung mit einer Platinkappe verschlossen, um die Dämpfe nicht zurückströmen zu lassen. Die Platinkappe hatte in der Mitte eine Öffnung von ungefähr 2 mm Durchmesser.

Bei der Verbrennung wurde die am Ende des Rohres befindliche Substanz mit dem beweglichen Ofen sehr vorsichtig angewärmt. Eine vorsichtige Verbrennung war um so mehr erforderlich, als das Verhalten der Substanz beim Erwärmen nicht beobachtet werden kann. Bei Anwendung einer geeigneten Technik war jedoch die Zeitdauer der Verbrennung nicht länger als üblich. Nach Durchführung der Bestimmung wurden die Absorptionsröhrchen von der Apparatur entfernt und gewogen. Mit Hilfe des Platinhakens wurden die Platin- und Alundumröhrchen nach rückwärts gezogen und nach Abkühlung aus dem Verbrennungsrohr entfernt. Die Miniumschicht des Alundumrohres wurde an jenen Stellen, die mit den Pyrolyseprodukten in Berührung kamen, in Form gelblichweißer Flecken verfärbt, blieb aber am Ende des Rohres blaßrot. Erst bei mehrmaligem Gebrauch konnte vollständiger Übergang in gelbes Bleioxyd beobachtet werden.

Da sich beim Erhitzen das Minium zersetzt, konnte der Fluorgehalt aus der Gewichtsänderung des Rohres nicht berechnet werden, sondern mußte dazu ein analytisches Verfahren angewandt werden. Nach Verbrennung von 3 bis 5 mg organischer Substanz entsteht in der Miniumschicht von annähernd 0,5 g eine ungefähr 1 mg Fluor entsprechende Bleifluoridmenge. Wegen der störenden Wirkung des Bleis könnte man übliche maßanalytische (Titration mit Thoriumnitrat unter Anwendung von alizarinsulfonsaurem Natrium als Indikator) oder kolorimetrische Methoden nur nach einer vorangehenden Abtrennung des Fluors vom Blei durch Destillation anwenden. Diese bedeutet aber eine neuerliche Fehlerquelle und ist nach unseren Beobachtungen auch nicht genügend genau. Deswegen bestimmten wir das Fluor als Bleichloridfluorid gravimetrisch nach folgender Arbeitsvorschrift:

Das Alundumrohr wurde in eine kleine Eprouvette gestellt. Ein Gemisch von 0,5 ml Salpetersäure (1 : 1) und 2 bis 3 Tropfen 30%igen Wasserstoffperoxyds ließ man durch das Alundumrohr fließen. Die Miniumschicht löste sich rasch unter heftigem Aufbrausen. Das Bleifluorid löste sich wegen des stark sauren Mediums ebenfalls vollständig. Die Lösung wurde in ein kleines Becherglas umgespült, auf etwa 5 ml verdünnt und ihr p_H auf 4,6 bis 4,7 eingestellt. Dazu wurde Bleioxyd unter gleichzeitiger, mit Universalindikatorlösung durchgeführter Kontrolle in die Lösung gestreut. Die Fällung des Bleichloridfluoridniederschlages wurde nicht wie üblich mit einem großen Überschuß an Bleichloridlösung vorgenommen, da die Lösung ohnehin schon Blei-Ionen in großem Überschuß enthielt. Daher wurde der Bleichloridfluoridniederschlag mit Hilfe von Natriumchloridlösung gefällt, wovon aber nur eine solche Menge zugesetzt wurde, die zur vollständigen Fällung des Bleichloridfluorids noch sicher genügte, aber die Lösung nicht an Bleichlorid sättigte. Im Zusammenhang damit wurde übrigens beobachtet,

Ta-

Substanz	Einwaage mg	Gefunden C%	Δ%	Δ% Mittelwert
p-p′-Difluordiphenyltrichloräthan:	4,702	51,79	— 0,50	
$C_{14}H_9F_2Cl_3$	5,350	52,76	+ 0,47	+ 0,06
C = 52,29%, H = 2,82%, F = 11,82%	5,006	52,50	+ 0,21	
p-Fluorbenzilaminchlorhydrat:	4,354	52,33	+ 0,33	
$C_7H_8NH \cdot HCl$	4,384	52,44	+ 0,44	+ 0,25
C = 52,00%, H = 5,62%, F = 11,77%	3,860	51,98	— 0,02	
Fluoracetanilid:	3,946	62,41	— 0,33	
C_8H_8NOF	4,336	62,89	+ 0,15	— 0,16
C = 62,74%, H = 5,27%, F = 12,40%	4,230	62,42	— 0,32	
p-Fluorbenzoesäure:	4,122	60,30	+ 0,30	
$C_7H_5O_2F$	3,892	60,61	+ 0,61	+ 0,29
C = 60,0%, H = 3,60%, F = 13,56%	3,620	59,98	— 0,02	
p-Fluorbenzolsulfonsäure:	4,840	41,14	+ 0,23	
$C_6H_5O_3SF$	3,676	40,86	— 0,05	— 0,06
C = 40,91%, H = 2,86%, F = 10,80%	3,286	40,90	— 0,01	
p-p′-Difluorazobenzol:	4,558	65,79	— 0,27	
$C_{12}H_8N_2F_2$	4,980	65,94	— 0,12	— 0,14
C = 66,06%, H = 3,67%, F = 17,42%	4,364	66,01	— 0,05	
p-p′-Difluorazoxybenzol:	4,520	61,62	+ 0,08	
$C_{12}H_8N_2OF_2$	3,850	61,74	+ 0,20	+ 0,07
C = 61,54%, H = 3,42%, F = 16,23%	3,548	61,48	— 0,06	
Difluordiphenylketon:	2,498	71,78	+ 0,23	
$C_{13}H_8OF_2$	3,064	72,11	+ 0,56	+ 0,42
C = 71,55%, H = 3,70%, F = 17,42%	3,432	72,03	+ 0,48	
Monofluorchlorbenzol:	5,090	26,75	— 0,10	
C_6Cl_5F	7,290	27,04	+ 0,19	— 0,05
C = 26,85%, H = 0,00%, F = 7,08%	4,864	26,60	— 0,25	
Monofluorbenzol:	3,504	74,14	— 0,84	
C_6H_5F	4,048	75,90	+ 0,92	+ 0,37
C = 74,98%, H = 5,25%, F = 19,77%	3,646	76,07	+ 1,09	
p-Fluortoluol:	4,870	76,80	+ 0,46	
C_7H_7F	4,200	76,52	+ 0,18	+ 0,32
C = 76,34%, H = 6,41%, F = 17,25%	3,848	76,66	+ 0,32	
Tetrafluoräthylen *(Teflon)*:	3,650	24,84	+ 0,84	
$(CF_2=CF_2)_n$	4,736	25,28	+ 1,28	+ 0,75
C = 24,00%, H = 0,00%, F = 76,0%	2,644	24,14	+ 0,14	

belle 1

Gefunden H%	Δ%	Δ% Mittelwert	Gewicht des PbClF-Niederschlages mg	Gefunden F%	Δ%	Δ% Mittelwert
3,18	+ 0,36		7,784	12,02	+ 0,20	
2,83	+ 0,01	+ 0,10	8,974	12,18	+ 0,36	+ 0,14
2,76	— 0,06		8,049	11,67	— 0,15	
5,84	+ 0,22		7,260	12,10	+ 0,33	
5,88	+ 0,26	+ 0,28	7,000	11,59	— 0,18	+ 0,09
5,99	+ 0,37		6,326	11,90	+ 0,13	
5,42	+ 0,15		6,430	11,84	— 0,56	
5,48	+ 0,21	+ 0,17	7,121	12,09	— 0,31	— 0,54
5,41	+ 0,14		6,787	11,65	— 0,75	
3,59	— 0,01		7,144	12,59	— 0,98	
3,87	+ 0,27	+ 0,18	6,992	13,05	— 0,51	— 0,61
3,89	+ 0,29		6,581	13,20	— 0,36	
3,04	+ 0,18		6,706	10,06	— 0,74	
3,12	+ 0,26	+ 0,19	5,600	11,06	+ 0,26	+ 0,01
2,98	+ 0,12		5,114	11,30	+ 0,50	
4,11	+ 0,44		10,625	16,93	— 0,49	
3,82	+ 0,15	+ 0,26	11,482	16,74	— 0,68	— 0,67
3,85	+ 0,18		9,965	16,58	— 0,84	
3,34	— 0,08		9,842	15,81	— 0,42	
3,48	+ 0,06	+ 0,04	8,516	16,06	— 0,17	— 0,36
3,56	+ 0,14		7,696	15,75	— 0,48	
4,13	+ 0,43		5,950	17,30	— 0,12	
3,85	+ 0,15	+ 0,35	7,191	17,04	— 0,38	— 0,25
4,17	+ 0,47		8,120	17,18	— 0,24	
0,16	+ 0,16		4,926	7,03	— 0,05	
0,04	+ 0,04	+ 0,10	7,199	7,17	+ 0,09	— 0,05
0,09	+ 0,09		4,622	6,90	— 0,18	
5,29	+ 0,04		9,463	19,61	— 0,16	
5,90	+ 0,65	+ 0,34	10,730	19,25	— 0,52	— 0,45
5,58	+ 0,33		9,591	19,10	— 0,67	
7,02	+ 0,61		11,430	17,25	— 0,21	
6,85	+ 0,44	+ 0,47	9,753	16,86	— 0,39	— 0,39
6,76	+ 0,35		7,591	19,10	— 0,67	
0,20	+ 0,20		37,820	75,24	— 0,76	
0,13	+ 0,13	+ 0,21	47,624	72,62	— 3,38	— 2,35
0,30	+ 0,30		26,618	73,10	— 2,90	

daß in einer nahezu gesättigten Bleichloridlösung ein großer Überschuß an Bleinitrat die sonst beträchtliche Löslichkeit des Bleichloridfluoridniederschlages sehr erniedrigt. So konnte z. B. aus 10 ml Lösung sogar eine Fluormenge von 0,0424 mg mit einem durchschnittlichen Fehler von — 2% gefällt werden. In diesem Falle betrug das Gewicht des Niederschlages 0,57 mg.

Organische Verbindungen verschiedenen Fluorgehaltes wurden nach dieser Methode analysiert. Die Ergebnisse der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluorbestimmungen sind aus der Tabelle 1 ersichtlich.

Wie aus den Angaben der Tabelle ersichtlich ist, läßt sich die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit unserer Methode innerhalb der üblichen Fehlergrenzen gut durchführen. Nur im Falle von Tetrafluoräthylen zeigt sich bei dem gefundenen Kohlenstoffgehalt eine größere Abweichung vom theoretischen Werte. Die Ergebnisse sind alle höher, ein Beweis dafür, daß das als Oxydationsmittel herangezogene Minium die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor vollständig zerstört und den Kohlenstoff quantitativ zu Kohlendioxyd oxydiert.

Die für Wasserstoff gefundenen Werte sind — wie gewöhnlich — immer etwas höher als die theoretischen Werte. Die geringe Abweichung zeigt, daß das Minium das Feuchtigkeitsgleichgewicht des Systems nicht beeinflußt.

Bei den gefundenen Fluorwerten zeigt sich schon eine größere Abweichung. Die Ergebnisse sind im allgemeinen geringer als der theoretische Wert. Wenn wir die Ergebnisse bei Tetrafluoräthylen außer acht lassen, beträgt der durchschnittliche Fehler nur — 0,28%, was in erster Linie auf die geringe und nicht zu beseitigende Löslichkeit des Bleichloridfluorids zurückzuführen ist.

Zusammenfassung

Es wird über ein Verbrennungsverfahren berichtet, mit dessen Hilfe die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor in fluorhaltigen organischen Verbindungen in einer Einwaage durchgeführt werden kann. Das Verfahren verwendet als Oxydationsmittel und zugleich auch als Bindungsmittel des Fluorwasserstoffes Minium. Dieses bringt man als dünne Schicht auf die Innenwand eines gesinterten Alundumröhrchens, das in das leere gläserne Verbrennungsrohr gesetzt wird. Die Pyrolyseprodukte gelangen durch ein kurzes Platinröhrchen vom Verbrennungsschiffchen in dieses Rohr; während die auf 550 bis 570° C aufgeheizte Miniumschicht den Kohlenstoff und den Wasserstoff vollständig oxydiert, wird das Fluor als Bleifluorid gebunden. Kohlenstoff und Wasserstoff werden wie gewöhnlich mit Magnesiumperchlorat und Ascarit gravimetrisch bestimmt. Zur Bestimmung des Fluors wird die Miniumschicht von den Wänden des Alundumröhrchens abgelöst. Aus der Lösung wird

sodann Bleichloridfluorid gefällt und gravimetrisch bestimmt. Ein großer Vorteil der Methode gegenüber den bisherigen Verfahren besteht darin, daß die zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung allgemein gebrauchten Einrichtungen nicht umgeändert werden müssen. Die Mitteilung berichtet über die Analysenergebnisse von 12 festen und flüchtigen, fluorhaltigen, organischen Verbindungen.

Summary

A combustion method is described for the determination of carbon, hydrogen, and fluorine in a single sample of an organic compound. Minium is used both to bind the hydrogen fluoride and as oxidant. It is employed as a thin layer on the inner wall of a sintered alundum tube, which is placed in the empty glass combustion tube. The pyrolysis products pass from the boat through a short platinum tube into this alundum tube. The minium, heated to 550–570°, completely oxidizes the carbon and hydrogen and the fluorine is bound as lead fluoride. The carbon and hydrogen are determined in the usual gravimetric manner by means of magnesium perchlorate and ascarite. The fluorine is determined by dissolving the minium layer of the walls of the alundum tube, and then precipitating and weighing lead chlorofluoride. The procedure has the great advantage over the previous methods in that the usual setups for determining carbon and hydrogen need not to be modified. The paper reports the analytical results obtained with 12 solid and volatile organic compounds containing fluorine.

Résumé

Description d'une technique de combustion permettant d'effectuer les dosages du carbone, de l'hydrogène et du fluor dans les combinaisons organiques fluorées sur une seule prise d'essai. On utilise à cet effet le minium qui sert à la fois d'oxydant et de réactif de fixation de l'acide fluorhydrique. Le minium est déposé en couche mince sur la paroi intérieure d'un petit tube d'alundum fritté que l'on place dans le tube de combustion vide en verre.

Les produits de pyrolyse provenant de la nacelle de combustion, pénètrent dans ce tube par l'intermédiaire d'un court tube de platine; à la température de 550-570° C, la couche de minium oxyde complètement le carbone et l'hydrogène tandis qu'elle retient le fluor sous forme de fluorure de plomb. Le carbone et l'hydrogène sont déterminés gravimétriquement sur perchlorate de magnésium et ascarite comme dans les méthodes habituelles. Pour déterminer le fluor, la couche de minium est séparée de la paroi du petit tube d'alundum par dissolution. On précipite le chlorofluorure de plomb dans la solution et le dose par gravimétrie.

Le grand avantage de cette méthode par rapport à celles qui sont actuellement mises en œuvre réside dans le fait que les appareillages généralement employés pour le dosage du carbone et de l'hydrogène peuvent être utilisés tels quels. Les résultats d'analyse de 12 combinaisons organiques fluorées solides et liquides figurent dans la communication.

Literatur

[1] *W. H. Throckmorton* und *G. H. Hutton*, Analyt. Chemistry **24**, 2002 (1952).

[2] *R. Belcher* und *R. Goulden*, Mikrochem. **36/37**, 679 (1951).

[3] *O. I. Millner*, Analyt. Chemistry **22**, 315 (1950).
[4] *J. F. Miller, H. Hunt, H. B. Hass* und *E. T. McBee*, Analyt. Chemistry **19**, 146 (1947).
[5] *O. D. Teston* und *F. E. McKenna*, Analyt. Chemistry **19**, 193 (1947).
[6] *W. Bodenheimer* und *M. Goldstein*, Bull. Res. Counc. Israel **3**, Nr. 1—2; zitiert nach Chem. Abstr. **48**, 5727 (1954).
[7] *H. S. Clark* und *O. W. Rees*, Ill. St. Geol. Sur. Rep. Invest. Nr. 169 (1954).
[8] *N. E. Gelman* und *O. M. Korsun*, Doklady Akademii Nauk SSR. **89**, 4, 685 (1953).
[9] *R. Belcher*, Chim. analytique **36**, 65 (1954).
[10] *R. R. Rickard, F. L. Ball* und *W. W. Harris*, Analyt. Chemistry **23**, 918 (1951).
[11] *W. C. Schumb* und *K. I. Radimer*, Analyt. Chemistry **20**, 871 (1948).

George Washington University, Washington, D. C., USA

Eine temperaturstabilisierte Wasserstoffbogenlampe mit hoher Intensitätskonstanz

Von

Reinhold Gerharz

(Eingegangen am 22. September 1956)

Für absorptions-spektrophotometrische Messungen höchster Genauigkeit wird eine Lichtquelle benötigt, bei der alle Ursachen für Helligkeitsschwankungen sorgfältig kompensiert sind und deren Emission als Kontinuum ein möglichst breites Wellenlängenband überstreicht. Im Ultraviolett zwischen 1900 Å und 4000 Å wurde ein Niederdruckwasserstoffbogen mit *Paschen*scher Hohlkathode[1] nach einem Entwurf von *Nester*[2] (wie sie leicht verändert in dem *Beckman*schen Spektrophotometer Anwendung findet) als geeignete Lichtquelle konstanter Intensität erkannt. Der Bogen brennt in einer Wasserstoffatmosphäre[3, 4] von einigen Millimeter Druck zwischen zwei sich gegenüberstehenden Zylindersegmenten mit etwa 3 mm Abstand voneinander, die an genau gegenüberliegenden Stellen mit einer Öffnung von je 2 mm (Kathode) und 3 mm (Anode) Durchmesser versehen sind. Die Zylinderflächen dienen zugleich als Wärmeabstrahler und werden außerhalb der einhüllenden Glaswand von umlaufendem Wasser gekühlt.

Die aufgenommene elektrische Dauerleistung der Lampe beträgt bei einem Bogenstrom von 1,1 A etwa 120 W. Die Lichtstrahlung kann durch ein Quarzfenster austreten und wurde im Abstand von 1 m mit einer batteriegespeisten Photozelle (90 V an einer RCA 934) und einem Galvanometer kleiner Dämpfung beobachtet. Beim Betrieb der Lampe mit einem gut stabilisierten Gleichstrom-Netzgerät, das seinerseits über einen Spannungskonstanthalter vom Wechselstromnetz gespeist wurde, konnten nach dem Erreichen des Wärmegleichgewichtes der Stromquelle über ein Meßintervall von 15 Minuten noch Leuchtstärkeschwankungen von $\pm$ 0.5‰ der Gesamtemission beobachtet werden.

Die Untersuchung der Ursachen dieser Schwankungen brachte einen Einfluß des für die Lampenkühlung verwendeten Leitungswassers zutage, das mit spontanen Temperaturdifferenzen bis zu 1,5° C in das Kühlrohr einfloß. Aus diesem Grunde wurde als Kühlaggregat ein infolge der Gravitation langsam zirkulierendes, in sich geschlossenes Umlaufsystem verwendet. Das von der Lampe erhitzte Wasser konnte dabei in den oberen Teil eines über der Lampe angebrachten Kupferbehälters (Inhalt 4 l, Oberfläche etwa 0,59 m²) aufsteigen und seine Wärme langsam an die Luft abgeben. Das kühlere Wasser floß aus dem unteren Teil des Behälters zur Lampe zurück (1,1 ml pro Sekunde). Ein Umlauf der gesamten Kühlwassermenge benötigte etwa 1 Stunde. Die Temperatur des aufsteigenden Kühlwassers stieg in 6 Betriebsstunden auf etwa 64° C an und blieb danach konstant. Das zur Lampe abfließende Wasser hatte eine Temperatur von 55° C. Die Lufttemperatur war 25° C. Das Einfüllen von vorgewärmtem Wasser verringerte die Wartezeit zum Erreichen des Wärmegleichgewichtes auf 1 Stunde.

Die durchschnittlichen Intensitätsschwankungen der Lampe über ein Intervall von 15 Minuten betrugen mit dieser Kühleinrichtung nur noch knapp 0,03‰ der Gesamtemission und erfolgten stoßweise und unregelmäßig in Intervallen von 10 bis 200 Sekunden. Bei dieser Konstanz ist der Einfluß von magnetischen Streufeldern auf den Entladebogen, sowie von Luftbewegungen, die das Kühlsystem treffen, nicht mehr zu vernachlässigen.

Der zeitliche Gang der Emission über Intervalle von 1 Stunde und länger hängt nur vom Grade der Einwirkungen durch diese Störungen ab. Kurzzeitliche Schwankungen unterhalb einer halben Sekunde Dauer und die Wechselstromrestwelligkeit des Bogens wurden nicht untersucht. Die gemessene hohe Konstanz der Leuchtstärke war selbst nach mehr als 600 Betriebsstunden (intermittierend) noch unverändert.

Zusammenfassung

Eine Wasserstoffhohlkathodenlampe nach einem Entwurf von *Nester* wurde auf die Konstanz ihrer Leuchtstärke geprüft. Die Intensität des ultravioletten Kontinuums der Lampe konnte mit einer Gravitationsumlaufkühlung auf weniger als $3 \cdot 10^{-4}$ der Gesamtintensität konstant gehalten werden.

Summary

The intensity stability of a *Nester*-type H-discharge lamp was studied and improved by a closed circuit cooling system with thermo-gravitational water circulation. The ultimate fluctuation in intensity was observed to be less than one part in $3 \cdot 10^4$ of the total emission.

Résumé

L'auteur a contrôlé la constance de la brillance d'une lampe à hydrogène à cathode creuse réalisée d'après un projet de *Nester*. L'intensité du spectre ultraviolet continu de la lampe a pu être maintenu constante dans une limite inférieure à $3 \cdot 10^{-4}$ de l'intensité globale grâce à l'emploi d'un dispositif de refroidissement à circulation par gravité.

Literatur

[1] *G. Milazzo*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 547.
[2] Techn. Notes, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 432 (1953).
[3] *G. Jacobi*, Z. techn. Phys. **17**, 382 (o936).
[4] *J. Kern*, Z. angew. Phys. **6**, 536 (1954).

Institut Médico-Pharmaceutique Targu-Mures, Roumanie

Utilisation de l'anticatalyse dans la chimie analytique

Dosage des traces d'argent et de mercure avec le système sulfate cérique-arsénite de sodium-iodure de sodium

(Communication préliminaire)

Par

Tiberius E. Braun

Avec 2 figures

(Reçu le 13 octobre 1956)

Le résultat de la détremination catalytique de l'iode élaborée par *Sandell* et *Kolthoff*[1], comme les dits auteurs et, après eux, d'autres encore, surtout *Chaney*[2] ont démontré, est considérablement influencé par des traces de mercure et d'argent. L'effet troublant de ces ions peut probablement être attribué à ce que ces ions en formant avec l'iodure des complexes, extraient celui-ci du processus catalytique.

Pendant nos expériences, nous avons observé que, dans le cas d'une quantité constante d'iodure, l'effet anticatalytique (inhibiteur) des traces de mercure et d'argent est proportionnel à la quantité de l'anticatalyseur. Par suite de notre observation de ci-dessus, on peut doser une quantité minime de mercure et d'argent. Pour réaliser ce dosage nous voyons trois possibilités:

1⁰ Sur la base de la technique colorimétrique décrite par *Chaney*[2], il faut établir une courbe standard: adsorption — quantité d'anticatalyseur (dans le cas d'une quantité constante d'iode).

2⁰ Sur la base de la méthode colorimétrique décrite par *F. Lachiver*[3] en employant les formules modifiées que voici:

$$K = k + k_c \left| \frac{(\text{catalyseur})^n}{(\text{anticatalyseur})^n} \right|$$

et

$$\log D = 0{,}434\, \alpha \cdot K \cdot \Delta t$$

(voir les détails[3]).

3⁰ La détermination sur papier d'effets anticatalytiques.

Plus loin nous ferons connaître nos résultats obtenus par cette troisième variante.

Il n'y a pas longtemps, *S. Lissitzky*[4] a publié un procédé qui rend possible la détermination sur papier d'effets catalytiques. Nous avons modifié cette méthode et nous l'avons appliquée à la détermination des effets anticatalytiques. (Voir le principe de cette methode[4].) D'un papier à l'usage chromatographique, on découpe un chromatogramme suivant la Fig. 1. Sur la partie inférieure (indiquée par la ligne *A*) des six pistes (ou stries) étroites, on verse des gouttes de solution contenant

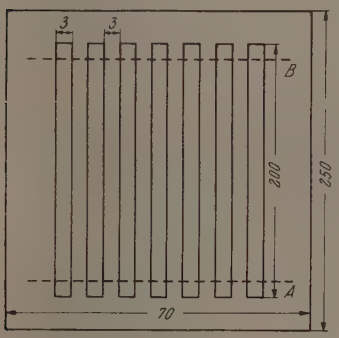


Fig. 1

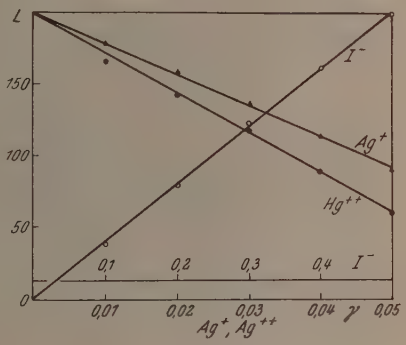


Fig. 2

0,5 μg d'iodure à l'aide d'une micropipette. Après les avoir laissé sécher à l'air, on mettra sur elles des volumes identiques d'une solution contenant des ions d'argent ou de mercure (de 0,005 μg à 0,05 μg). Après le séchage, le chromatogramme sera suspendu dans la chambre chromatographique de la sorte, que quelques millimètres de la partie inférieure soient enfoncés dans une solution de sulfate cérique-arsénite de sodium. Au moment où le niveau de la solution migrant par ascension capillaire atteindra la ligne *B* indiquée sur le chromatogramme l'irrigation peut être considérée terminée. Après le séchage, on obtiendra sur les six pistes étroites, dont les parties inférieures seront d'une couleur jaune à cause de l'ion cérique, des stries incolores d'une longueur différente. (Celles-ci correspondent aux ions cériques réduits.) Comme les ions cériques exposés à la lumière ultraviolette montrent une forte fluorescence, la séparation des stries colorées et incolores peut plus précisement être exécutée sous la lampe de Wood. La longueur des stries incolores (exprimée en unités arbitraires mm = L × 0,08) est une fonction linéaire des quantités d'anticatalyseurs employées (Fig. 2).

Reactifs:

Solution *A*: Sulfate cérique ammoniacal 10 g dans 100 ml d'acide sulfurique chaud. A filtrer.

Solution *B*: 5 g As_2O_3 dis. dans 7 ml de lessive de soude à 30%, avec acide sulfurique à 100 ml.

Solution *C*: Acide sulfurique N.

La composition de la solution migratrice: $A : B : C = 1 : 1 : 2{,}5$.

Nous avons employé le papier chromatographique de la fabrique «Busteni» (Roumanie).

On peut effectuer par notre méthode, non seulement le dosage de l'argent et du mercure, mais encore le dosage d'autres catalyseurs, non seulement par le systeme redox indiqué, sulfate cérique-arsénite de sodium, mais aussi par l'application d'autres réactions catalytiques. Nos recherches en ce sens sont encore en train.

Bibliographie

[1] *E. B. Sandell* et *I. M. Kolthoff*, Mikrochim. Acta **1**, 9 (1937).
[2] *A. L. Chaney*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 179 (1940).
[3] *F. Lachiver*, Ann. chim. **10**, 92 (1955).
[4] *S. Lissitzky*, Bull. soc. chim. biol. **37** [1], 89 (1955).

Laboratoire de Recherches micro-analytiques. 11, Rue Pierre Curie, Paris 5

Sur l'enseignement de la micro-analyse

(Petite communication)

Par

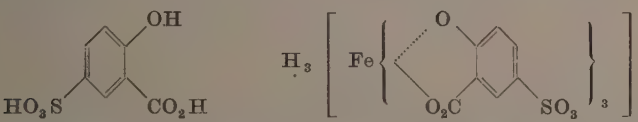
Clément Duval

(Reçu le 27 octobre 1956)

Pendant le Congrès et la Conférence de Chimie analytique tenus à Lisbonne en Septembre dernier, et notamment après la brillante conférence de *F. Feigl*, quelques professeurs de micro-analyse regrettaient qu'aucune section *enseignement* n'ait été prévue à cette occasion. Quelques collègues m'ont demandé comment je concevais les travaux pratiques dans cette branche. Mieux que ne le saurait faire un long rapport, je crois pouvoir répondre en publiant dans cette revue, les feuilles destinées aux élèves qui abordent cette science. On trouvera donc ci-dessous, le contenu de la première séance — suivant naturellement le cours théorique à l'amphithéâtre — relative aux essais à la touche, au masquage et à une évaluation quantitative grossière. Cette leçon de 2 heures a déjà été vérifiée par 240 élèves. Je la réunirai peut-être un jour avec les autres leçons sous forme de livre.

Etude du fer

Le réactif choisi est l'acide sulfo-5 salicylique (formule ci-dessous) qui fournit avec le cation Fe^{3+} une coloration violette intense due à l'acide complexe:



Les sels de fer-II ne donnent pas la réaction qui est spécifique de Fe^{3+} en l'absence de corps violets par eux-mêmes comme les permanganates.

La limite de dilution est $D = 10^{-5,48}$, soit $pD = 5,48$.

Expérience N° 1. On utilise comme réactifs: Solution du réactif à 5% dans l'eau bidistillée. Persulfate de potassium solide $K_2S_2O_8$. Fluorure de sodium NaF.

Opérer sur la plaquette à touche blanche.

Placer une goutte de solution de sel de fer-III dans un godet, puis une goutte de réactif. Constater la production de la coloration violette.

Expérience N° 2. Placer une goutte de solution de Fe^{3+} dans un godet, puis, avec la petite spatule, quelques cristaux de fluorure de sodium NaF; remuer avec l'agitateur pointu et non pas en secouant la plaquette. On constate une décoloration. Le fer s'est dissimulé dans un complexe robuste $Na_3[FeF_6]$ et il se trouve masqué vis-à-vis de l'acide sulfo-salicylique. En effet, si l'on verse maintenant une goutte de solution de ce dernier, la teinte violette n'apparaît plus ou tout au moins, elle est affaiblie.

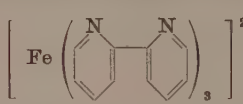
Cette expérience constitue le principe d'un dosage colorimétrique de l'ion F^-.

Expérience N° 3. Placer un clou de fer bien propre dans un petit tube à essai contenant de l'eau distillée. Le fer décompose l'eau lentement et donne des ions Fe^{2+}.

Si l'on verse dans le tube une goutte de la solution d'acide sulfo-salicylique, la coloration violette n'apparaît pas.

En versant ensuite dans le tube une pincée de persulfate de potassium finement pulvérisé, les ions Fe^{2+} sont oxydés et la coloration violette se produit.

Expérience N° 4. L'α,α'-dipyridyle est un réactif spécifique des ions Fe^{2+} avec lesquels il donne, en milieu alcalin, une coloration rose due à l'ion:



La limite de dilution atteint $D = 10^{-6,18}$, soit $pD = 6,18$.

On utilise comme réactifs: Solution d'α,α'-dipyridyle à 0,2% dans l'acide chlorhydrique 3 N. Chlorhydrate d'hydroxylamine sec $NH_2OH \cdot HCl$. Ammoniaque 4 N.

Dans un godet de la plaquette à touche, on place une goutte de la solution de fer bivalent (par exemple l'eau dans laquelle baigne le clou de fer), une goutte de réactif, une goutte d'ammoniaque pour amener le p_H au-dessus de 7.

Constater l'apparition de la coloration rose à carmin.

Expérience N° 5. Prendre maintenant une solution d'ions Fe^{3+}. Constater que la coloration rose ne se produit pas avec le réactif.

Recommencer avec une autre goutte de solution de fer-III; ajouter des minuscules grains de chlorhydrate d'hydroxylamine; le fer se réduit à

la bivalence; remuer avec un agitateur effilé; ajouter le réactif α,α'-dipyridyle; cette fois la coloration rose se développe.

Expérience N° 6. Rechercher ensuite sur une goutte le fer-II à côté du fer-III. La coloration propre des ions Fe^{3+} peut masquer la coloration rose lorsqu'il n'y a que des traces de fer bivalent.

Placer une goutte de la solution $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ dans un godet et complexer le fer-III comme il est dit, dans l'expérience N° 2, avec quelques grains de fluorure.

Les anions F^- ne gênent pas la recherche du fer bivalent avec l'α,α'-dipyridyle.

Dans le même godet verser la goutte de ce réactif, puis la goutte d'ammoniaque (si le milieu est trop acide) et observer la coloration rose due au fer-II. Il ne faut pas se servir évidemment de l'hydroxylamine pour cette expérience.

Expérience N° 7. On veut évaluer une trace de fer-III dans l'eau.

Sachant que l'on a les limites suivantes avec les 2 réactifs que nous venons d'étudier et avec le ferrocyanure de potassium qui donne la coloration bien connue (mais non spécifique) de bleu de Prusse:

Ferrocyanure de potassium... $10^{-4,48}$,
Acide sulfo-5 salicylique ..... $10^{-5,48}$,
α,α'-dipyridyle ..... $10^{-6,18}$,

on place une goutte de l'eau étudiée dans trois godets consécutifs, puis, dans chacun d'eux, une goutte de ces trois réactifs. Il faut bien se rappeler que le godet qui doit recevoir l'α,α'-dipyridyle (réactif des ions Fe^{2+}) doit aussi être traité par une pincée de chlorhydrate d'hydroxylamine.

D'après la présence et l'intensité d'une coloration ou son absence, on pourra grossièrement donner un ordre de grandeur de l'importance de la trace de fer. Pour effectuer un dosage plus précis, il faudrait confectionner une échelle de teintes.

Lectures complémentaires sur la 1ère leçon

R. Belcher et *A. J. Nutten*, Qualitative Inorganic Analysis. Londres: Butterworths. 1955.

F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde et *S. Arribas Jimeno*, Química analitica qualitativa. Madrid: Paraninfo. 1952.

G. Charlot, D. Bezier et *R. Gauguin*, Analyse qualitative rapide des cations. Paris: Dunod. 1955.

F. Feigl, Spot Tests. Amsterdam: Elsevier. 1954.

F. Feigl, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949.

C. J. van Nieuwenburg et *J. W. L. van Ligten*, Kwalitatieve chemische Analyse. Amsterdam: Centens Uitgewersmaatschappij. N. V. 1956.

P. E. Wenger, D. Monnier et *Y. Rusconi*, Analyse qualitative minérale. Genève: Georg. 1955.

P. W. West, M. M. Vick et *A. L. Le Rosen*, Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations. New York: McMillan Co. 1953.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Symposium sur les méthodes électrochimiques modernes d'analyse

sous l'égide de la Section de Chimie physique (Commission d'électrochimie et CITCE, commission affiliée) et la Section de Chimie analytique (Commission des données électrochimiques).

Les 23 et 24 juillet 1957 à l'occasion du Congrès international de chimie pure et appliquée, à Paris.

Renseignements: Professeur *G. Charlot*, Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (V^{e}).

The Society for Analytical Chemistry

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held on Thursday, October 25th, 1956, at 7 p. m. in the Gas Showrooms, Nottingham. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. R. Leech*, J. P.

The following paper was read and discussed:

Recent Advances in Ion-Exchange Resins. by *D. K. Hale* (Chemical Research Laboratory, Teddington).

The author outlined the properties and methods of application of conventional ion-exchange resins. He described some new ion-exchange materials, including chelating resins, ion-exchange membranes and ion-exchange papers. Recent developments of electron-exchange resins were described, and the author concluded with descriptions of new ion-exchange techniques, including gradient elution and ion-exclusion.

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held on Tuesday, November 13th, 1956, at 7 p. m. in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. R. Leech*, J. P.

The meeting took the form of a discussion on: "*Laboratory Planning and Organisation*" and was opened by Mr. *E. W. Dobson* (Chief Designer, Baird & Tatlock Ltd.), and Mr. *D. Barkaway* (Fisons Ltd.).

London Discussion Meeting

The seventh London Discussion Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held on Wednesday, 21st Novem-

ber, 1956, at 6.30 p. m. in the restaurant room of "The Feathers", Tudor Street, off Bouverie Street, London, E. C. 4. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *G. F. Hodsman*, A. Inst. P.

The subject was: "*The Micro-determination of Sulphur*" and it was introduced by Dr. *S. Bance*, B. Sc., A. R. I. C., and Mr. *G. S. Crouch*, and an informal discussion followed.

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An ordinary meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, November 28th, 1956, in the George Hotel, George Street, Edinburgh. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *F. J. Elliott*, M. Sc., F. R. I. C., F. R. S. E., and the following lecture was presented:

"*Colour Chromatography*" by *J. P. Cunningham*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Imperial Chemical Industries Ltd., Dyestuffs Division, Grangemouth).

There is scarcely any branch of chemistry in which chromatography has not already been profitably applied and its possibilities are still very far from being exhausted. New techniques are constantly being developed and applied to the investigation of new problems and the widespread use of this versatile tool has so stimulated progress that the resulting expansions of knowledge has been extremely rapid and extremely diverse.

The contribution of chromatography has been very notable in the field of dyestuffs and intermediates. Not only is chromatography used in following the progress of the reactions, in the development of optimum conditions, and in the separation of impurities for identification but, in conjunction with some photometric means of measurement, it is also employed in the quantitative assessment of the technical products.

To ensure strict control of the manufacturing processes and the maintenance of the yield and quality of the manufactured materials it is becoming increasingly important to define the tolerance limits of deleterious impurities in the starting materials; chromatographic analysis frequently provides more detailed information than the more usual analytical techniques and supplies useful data upon which specifications may be based.

Chromatographic analysis is now used on a routine basis by I. C. I. Ltd., for the characterisation of many of their dyestuffs and intermediates and the lecturer discussed particularly the various stages in the practical development of quantitative methods of chromatographic analysis in the anthraquinone field and showed by various examples how chromatographic techniques are capable of giving a more detailed assessment of the quality of these compounds than the more conventional methods of analysis.

Ordinary Meeting of the Society

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, December 5th, 1956, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by the President, Dr. *K. A. Williams*, F. R. I. C., A. Inst. P., M. Inst. Pet.

The Subject of the Meeting was "*Trade Effluents*" and the following papers were presented and discussed:

Introduction by *H. N. Wilson*, F. R. I. C. (I. C. I. Ltd., Physical Chemistry Group, Billingham Division).

"*The Determination of Metallic Contaminants*", by *N. T. Wilkinson*, F. R. I. C. (I. C. I. Ltd., Research Department, Alkali Division, Northwich).

This paper dealt with the work of the Joint A. B. C. M./S. A. C. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents (Panel 2; Metallic Contaminants). Special points of interest were mentioned regarding the methods already published in "The Analyst". Methods under consideration at present were discussed in more detail.

"*Analytical Problems Concerned with Oil and Grease in Effluents and River Waters*", by *J. G. Sherratt*, B. Sc., F. R. I. C. (Public Analyst's Laboratory, Warrington).

Some of the objectionable consequences of oil pollution of surface waters and of the discharge of oily liquids into public sewers were briefly considered, and the special problems inherent in sampling and analysis of oil-containing effluents were discussed. Methods were suggested whereby some of the difficulties may be overcome.

"*Trade Effluents Analysis: the Oxygen Demand*", by *C. J. Regan*, B. Sc., F. R. I. C. (formerly Chemist-in-Chief, London County Council).

Since the ultimate purification of a trade effluent is usually the result of biochemical oxidation its oxygen demand is generally the most important analytical characteristic.

Apart from the theoretical calculation of the Ultimate Oxygen Demand (U. O. D.) which can be made from the contents of organic carbon and of ammoniacal and organic nitrogen, three methods of assessing the oxygen-demand of a trade effluent will be very briefly mentioned.

1. Absorption from acid permanganate; "Permanganate Value".
2. Absorption from boiling acid dichromate; "Dichromate Value".
3. Biochemical oxygen demand; B. O. D.

Comments were made regarding the results obtained by means of these techniques and the particular usefulness of the Dichromate Value in the case of trade effluents received special mention. The need for care in the interpretation of the results was stressed.

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held on Thursday, December 6th, 1956, at 7 p. m. in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. R. Leech*, J. P.

The meeting took the form of a discussion on: "*Qualitative Inorganic Analysis*" and was opened by Mr. *H. Holness*, M. Sc., F. R. I. C., and Mr. *R. Harrison*, M. A., B. Sc., F. R. I. C.

Summaries

Mr. *H. Holness*, M. Sc., F. R. I. C.

The several sources of loss of the alkaline earth metals in qualitative analysis were discussed–how these losses can be minimised and how, using the semi-micro technique, the systematic scheme of analysis can be modified so that interfering radicals are removed at the same time.

Mr. *R. Harrison*, M. A., B. Sc., F. R. I. C.

An outline was given of some of the problems which have been discussed and investigated by a panel of lecturers in Inorganic Qualitative Analysis drawn from various Technical Colleges in the Midlands and from Birmingham University.

Each of the Group separations and confirmatory tests used in the traditional cation separation scheme have been critically examined and a systematic scheme for anion identification has been evolved. The semi-micro scale of quantities has been used throughout.

The work of the Committee is still incomplete but the conclusions which have been reached at this stage were reported.

Ordinary Meeting of the North of England Section

An Ordinary Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, December 8th, 1956, at the City Laboratories, Mount Pleasant, Liverpool 3. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. R. Walmsley*, A. M. C. T., F. R. I. C., F. P. S.

The following paper was presented and discussed: "*Some Applications of the Weisz Ring-Oven*" by *W. I. Stephen*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Birmingham University). A novel microchemical technique, called the ring-oven technique, which has recently been described by *Weisz*, employs only simple readily-constructed apparatus for the quantitative separation of ions in a single drop of solution. The qualitative analysis of mixtures of several common cations can readily be carried out on extremely small amounts of material (1–2 μg in 1 μl of solution).

By a simple extension of the principles of the ring-oven technique, rapid analyses on a semi-quantitative basis can be carried out for several of the common metals with accuracies of the order of $\pm$ 5 per cent.

A combination of the techniques of electrographic analysis and the ring-oven method has led to the development of ring electrography which is applied to the rapid qualitative and semi-quantitative testing of several alloys of simple composition.

These techniques, together with some further applications of the ring-oven method, were discussed, and a demonstration of the apparatus was given.

Anual General Meeting of the Physical Methods Group

The twelth Annual General Meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry was held in the Meeting Room of the Chemical Society Burlington House Piccadilly, W. 1., on Wednesday, 28th November, 1956, at 6.30 p. m. Dr. *J. E. Page*, B. Sc., F. R. I. C., was in the Chair.

The following officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *J. E. Page*, B. Sc., F. R. I. C.
Vice-Chairman: Mr. *R. A. C. Isbell*, A. Inst. P.
Hon. Secretary & Treasurer: Mr. *L. Brealey*, B. Sc., Boots Pure Drug Co. Ltd., Standards Dept., Station Street, Nottingham.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Group.

The following paper was presented and discussed: "*Optical Rotations in the Study of Organic Structures*", by Dr. *W. Klyne* (Post Graduate Medical School).

The use of optical rotations in the investigation of molecular structure depends on two principles.

1. In compounds which have two or more asymmetric centres, the contribution of each centre is more or less independent of the other centres (many exceptions).

2. The effect of substitution on the contribution of a centre is less, the farther away from the centre that substitution takes place.

The limitations which must be observed in applying these ideas to structural problems were discussed. An adequate series of analogies is necessary if conclusions are to be reliable; the use of false analogies has led on occasion to serious errors.

Rotational evidence has been helpful in elucidating the structures of many natural products. Rotations may be of particular value in stereochemical problems and above all in the assignment of absolute configurations; the importance of these in bio-chemical problems has hardly received its due measure of interest until recently.

The recent introduction of commercial spectropolarimeters, which measure rotations over the wavelength range 250–700 mμ. makes it possible to determine rotatory dispersion curves easily. These curves promise to be of much greater value than "monochromatic" rotations as an aid in the determination of organic structures.

The fundamental theory of optical rotations was not considered since the empirical approach seemed more profitable at present. All values discussed were molecular rotations $(M) = (\alpha)\, x$ mol. wt./100.

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An ordinary meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Monday, December 10th, 1956, at the Department of Forensic Medicine, University of Glasgow. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Dr. *F. J. Elliott*, M. Sc., F. R. I. C., F. R. S. E., and the following lecture was presented:

"*Problems and Techniques in Forensic Analysis*" by Dr. *Edgar Rentoul*, M. B., Ch. B., LL. B.

The lecturer dealt with the role of analysis in forensic work and some concern was expressed at the increasing specialisation of analysis tending to place particular determinations in the hands of a limited number of individuals ultimately rendering independent checks almost impossible. The determination of various poisons was reviewed, special reference being made to arsenic, irradiation techniques showing clearly the distribution of arsenic along a single hair. The uses of modern apparatus in forensic analysis and possible future applications were described. Some of the problems associated with blood and blood stains were enumerated, the benzidine test being regarded as presumptive evidence, requiring corroboration. Dangers associated with some of the newer insecticides were also mentioned. Medico-legal aspects of urine analysis in cases charged under Section 15 of the Road Traffic Act were described. After a prolonged and lively discussion the laboratory was made available for inspection, much attention being paid to the exhibits and photographs in the Museum associated with many famous Scottish criminal trials.

Ordinary Meeting of the Midlands Section

An ordinary meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held on Tuesday, December 11th, 1956, at 7 p. m. in the Gas Showrooms, Nottingham. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *J. R. Leech*, J. P.

The following paper was read and discussed: "*Aspects of the Application of Chromatography to the Quantitative Analysis of Inorganic Substances*", by Dr. *F. H. Pollard* (Reader in Inorganic Chemistry, Bristol University).

A consideration of the problems involved in obtaining chromatographic separations of mixtures of inorganic substances suitable for subsequent quantitative analysis. A comparison of the use of paper strips, cellulose columns, and ion-exchange resins for chromatographic separations. A more detailed discussion of recent work on the alkaline earths, valency states of iron, etc., the determination of small percentages of metals associated with lead and similar topics, and work on the oxy-acids of sulphur.

Buchbesprechungen

A. A. Benedetti-Pichler: **Essentials of Quantitative Analysis.** An Introduction to the Basic Unit Operations. Mit 97 Abb., 28 Tab., XIV, 666 S. New York: Ronald Press. 1956. $ 15.—.

Da die Ausführung auch komplizierter Analysen nur von der handwerklichen Seite betrachtet nicht mehr ist als eine Reihenfolge an sich einfacher Operationen, ist für die Laboratoriumsausbildung des Analytikers die gründliche Kenntnis und manuelle Beherrschung dieser grundlegenden analytisch-technischen Verfahren eines der wesentlichsten Ziele. So wichtig aber die exakte Ausführung der dazu nötigen Handgriffe ist, erfordert jede zweckmäßige Anwendung der Geräte und die Ausführung jeder einzelnen Maßnahme unerläßlich auch das Verständnis des betreffenden chemischen oder physikalischen Vorganges; denn der Analytiker muß die dabei auftretenden Erscheinungen kennen und beurteilen. Das vor allem als Laboratoriums-Handbuch für den College-Unterricht gedachte Buch des bekannten Autors entspricht diesem Postulat und bietet eine originelle, außerordentlich gründliche, in ihrem folgerichtigen und klaren Aufbau ähnliche Erscheinungen des Büchermarktes weit überragende Beschreibung und Erklärung der allgemeinen quantitativ-analytischen Technik auf anorganischem und organischem Gebiet.

Nach einem einleitenden Teil über allgemeine Gesetzmäßigkeiten und die Einrichtung des Laboratoriums beschäftigt sich der zweite Teil mit den Messungen und den dazu dienenden Instrumenten. Die Bestimmung der Masse, des Volumens, der Temperatur, der Lichtabsorption, die Verwendung physikalischer Eigenschaften (Dichte usw.) zur quantitativen Analyse sowie die Bestimmung des Äquivalentgewichtes sind meisterhaft in allen Einzelheiten beschrieben, wobei insbesondere auch auf die sachgemäße Justierung der hierzu erforderlichen Instrumente und Geräte besonderes Gewicht gelegt wird. Der dritte Teil ist weiteren vorbereitenden Maßnahmen vor Durchführung der eigentlichen Analyse gewidmet, so der Pflege und Aufstellung der nötigen Apparate, der Bereitung und Anwendung der Reagenzien, der Herstellung von Lösungen und Gemischen, der Zerkleinerung usw. Als analytische Operationen im engeren Sinn gelten die Probenahme, die Bildung trennbarer Phasen und deren mechanische Trennung (4. Abschnitt). Die experimentelle Anwendung dieser Darlegungen im praktischen Unterricht ist Gegenstand des fünften Teiles, worin unter fortlaufender Bezugnahme auf das Vorhergehende 85 Beispiele quantitativ-analytischer Aufgaben aus dem Gebiet der Gravimetrie, der Acidimetrie, der Argentometrie, der Komplexometrie, der Oxydimetrie, der Maßanalyse in nichtwäßrigem Medium, der Wasserbestimmung nach *K. Fischer* und der Kolorimetrie beschrieben werden. Ein umfangreicher Anhang mit Tabellen beschließt das Werk.

Die jahrzehntelange Erfahrung des Autors als Forscher und Lehrer im praktischen Chemieunterricht ist fast auf jeder Seite des Buches zu spüren und verleiht ihm besonderen Wert in erster Linie als Hilfsmittel für den Chemiestudenten an amerikanischen Colleges. Wir sind aber der Ansicht, daß auch der praktische Analytiker daraus großen Nutzen ziehen kann, da gerade die genaue Beobachtung aller Einzelheiten allgemein verwendeter Grundoperationen eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Genauigkeit und Verläßlichkeit analytischer Resultate ist. *M. K. Zacherl*-Wien

O. Hoffmann-Ostenhof: **Enzymologie.** Eine Darstellung für Chemiker, Biologen und Mediziner. Mit 44 Textabb., XVI, 772 S. Wien: Springer-Verlag. 1954. Ganzl. S 670,—, DM 112,—, sfr. 114,60, $ 26,65, £9/10/6.

Wenn heute ein einzelner Autor eine Darstellung des ausgedehnten und sich ständig rasch ausweitenden Gebietes der Enzymologie gibt, so gebietet dieses Unternehmen schon an und für sich Achtung. Umso mehr jedoch gebührt dem Verfasser Anerkennung, als das schwierige und mühevolle Vorhaben gut gelungen ist. Seinem Umfang nach hält *Hoffmann-Ostenhofs* Enzymologie die Mitte zwischen einem Lehrbuch und einem knappen Nachschlagewerk. Den Charakter einer Einführung tragen die ersten Kapitel, welche die allgemeine Enzymologie behandeln und etwa ein Viertel des Textes einnehmen; die darauffolgende Besprechung der einzelnen Enzyme und Enzymsysteme ist breiter geraten. Besonders lobenswert sind der außergewöhnlich flüssige Stil und die wohltuend klare und einfache Ausdrucksweise des Verfassers; dieser widersteht erfolgreich der Versuchung des deutschsprachigen Wissenschaftlers, die nahezu unbegrenzten Möglichkeiten des deutschen Wort- und Satzbaues auszuschöpfen. Im Gegensatz dazu treten allerdings die Bemühungen des Autors, an die Stelle der geläufigen, traditionellen, aber wenig systematischen Nomenklatur der Enzyme mit aller Konsequenz eine rationelle, jedoch umständlichere Benennungsweise zu setzen. (Schlimm genug, wenn ein und dasselbe Enzym bisher sowohl Zymohexase als auch Aldolase geheißen hat; nun wird es zu einer Fruktosediphosphat-triosephosphat-lyase „rationalisiert".) Die Ausstattung des Buches ist ausgezeichnet und trägt zu dessen Preis (in der Doppelbedeutung des Wortes) kräftig bei. Somit sichern die in vielfacher Hinsicht vorzügliche Gestaltung und die Tatsache, daß seit langer Zeit zum ersten Male wieder eine Darstellung der gesamten Enzymologie in deutscher Sprache erschienen ist, dem Werk eine freudige Aufnahme und weite Verbreitung.

H. Tuppy-Wien

Ernst H. Riesenfeld: **Anorganisch-chemisches Praktikum.** Qualitative Analyse und anorganische Präparate. 17. Aufl. Neubearb. von Prof. Dr. *Heinrich Remy*. Mit 35 Abb., XIX, 462 S. Zürich: Rascher Verlag. 1956. sfr. 24,80.

Das nun schon bald seit 50 Jahren erscheinende Werk bedarf keiner besonderen Empfehlung. Seine hohe Auflageziffer spricht für seine Beliebtheit bei den Studierenden aller deutschsprachigen Länder. Die vorliegende Neuauflage, die, auch heute noch auf eine reiche und langjährige pädagogische Erfahrung gestützt, den einmal für richtig erkannten, harmonischen Wechsel von Theorie und anorganischer Analyse einerseits und präparativen Arbeiten anderseits beibehalten hat, wurde inhaltlich besonders in den theoretischen Kapiteln weitestgehend verbessert und dem modernen Stande angepaßt. Die Einteilung erfolgte wieder in der altbewährten Weise; nach wenigen

Kapiteln allgemeinerer Art, wie: „Allgemeine Regeln für die Ausführung der Reaktionen und Analysen", „Chemische Arbeitsverfahren", „Vorversuche und theoretische Vorbemerkungen", „Die wichtigsten Nichtmetalle", „Wasser und Luft", „Die wichtigsten Säuren", folgen die weiteren Kapitel im wesentlichen der Gruppeneinteilung des Schwefelwasserstoffganges; daran schließen sich die Kapitel über seltene Elemente, über Säuren, den Gang der Analyse und ein Kapitel mit Tabellen. Das sehr übersichtliche Inhaltsverzeichnis bringt außerdem in dankenswerter Weise noch eine Zusammenstellung des Analysenganges, der sonst nicht leicht in dem verflochtenen Aufbau von Theorie und Praxis zu finden und zu übersehen wäre, und eine Zusammenstellung der Präparate, die, ebenfalls dem Aufbau des Buches entsprechend, jeweils an passender Stelle untergebracht sind. Dabei hat sich der Autor bemüht, nicht nur die Grundlagen zum Verständnis des analytischen und präparativen Arbeitens in klarer und leichtverständlicher Weise darzulegen, sondern darüber hinaus immer wieder Anregungen zu geben, sich mit dem Gesamtgebiet der Chemie zu beschäftigen und vertraut zu machen.

Leider ist in die neue Auflage auch Punkt 9 der allgemeinen Regeln für die Ausführung der Reaktionen und Analysen auf S. 2 unverändert mit aufgenommen worden, der wegen seiner speziellen Bedeutung besser nicht allgemein empfohlen werden sollte und daher dahingehend hätte verbessert werden müssen, daß es richtiger hieße, Niederschläge solange zu waschen, bis keine Spur der Begleitionen und nicht, wie es dort heißt, „des Fällungsreagenzes" mehr nachweisbar ist. Ebenso kann man heute nicht mehr gut den Begriff der Hydrolyse im alten Sinn aufrechterhalten; er würde besser durch den Begriff der Protolyse auf S. 49 ersetzt werden. Die in der neuen Auflage erstmalige Zusammenfassung der Reaktionsmerkmale einer ganzen analytischen Gruppe einem Reagens gegenüber, hat, so gut sie für die Studierenden sein mag, z. B. im Punkt 8 auf S. 210 „Reaktionen mit Natriumphosphat" eine nicht ganz richtige Verallgemeinerung zur Folge gehabt, die in dem Satz: „Alle Kationen der Schwefelammonium-Gruppe liefern damit in Wasser und in Essigsäure unlösliche, in starken Säuren lösliche Niederschläge" ihren Ausdruck fand. Dies soll vor allem die Gefahren erkennen lassen, denen bei einer methodischen Vereinfachung auch der Studierende selbst unterliegen kann. Sehr zu begrüßen sind hingegen die sehr klaren und übersichtlichen Tabellen, die sowohl den analytischen Arbeitsgang in wirklich ausgezeichneter Weise mit einem Blick erkennen lassen, als auch die Zusammenfassung des chemischen Verhaltens ganzer analytischer Gruppen den verschiedenen Reagenzien gegenüber darstellen. Dagegen sei die Anregung erlaubt, die Abbildungen ebenso wie die heute fast nicht gebrauchten Abkürzungen, wie etwa von Niederschlag mit N und Niederschlägen mit Ne, etwas zu modernisieren. Auch wären für eine weitere Neuauflage unbedingt mehr quantitative Angaben über Gleichgewichtskonstanten und Redoxpotentiale mit aufzunehmen, da heute auch diese schon zur Beurteilung rein qualitativer Vorgänge unentbehrlich geworden sind.

Das ausgezeichnete Werk wird durch seine erprobten und altbewährten Arbeitsmethoden ebenso wie durch seine bis ins Einzelne erprobte Experimentierkunst der präparativen anorganischen Chemie für jeden Studierenden der Chemie ein unentbehrliches Handbuch sein. *H. Ballczo*-Wien

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Acta Chem. Scand.	Acta Chemica Scandinavica	
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Angew. Chem.	Angewandte Chemie (bis 1932 Zeitschrift für angewandte Chemie)	
Ann. Chem.	Liebigs Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Biochemistry	Archives of Biochemistry	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie und Berichte der deutschen pharmazeutischen Gesellschaft	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi (Mineral. Geol.)	Arkiv för Kemi (Mineralogi och Geologi)	
Atti accad. Lincei (Rend.)	Atti della accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti)	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (bis 1944)	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Biochim. Biophys. Acta	Biochimica et Biophysica Acta	
Bull. soc. chim. Belgique	Bulletin de la société chimique de Belgique	
Bull. soc. chim. biol.	Bulletin de la société de chimie biologique	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société chimique de France	
Canad. J. Chem.	Canadian Journal of Chemistry	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. and Ind.	Chemistry and Industry	
Chem. Ber.	Chemische Berichte	
Chem. Eng. News	Chemical and Engineering News	
Chemie	Die Chemie (1942—1945)	
Chem. Fabrik	Die chemische Fabrik (bis 1941)	
Chem. Industrie	Die chemische Industrie	
Chem. Ing. Techn.	Chemie-Ingenieur-Technik	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, Paris	
Exper.	Experientia	
Gazz. chim. ital.	Gazzetta chimica italiana	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition (bis 1947)	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Physics	Journal of Chemical Physics	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Chem. Soc. Japan	Journal of the Chemical Society of Japan	
J. Gen. Chem. USSR	Journal of General Chemistry USSR	
J. Org. Chem.	Journal of Organic Chemistry	

J. Physic. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physic. Coll. Chem.	Journal of Physical and Colloid Chemistry
J. Physiol.	Journal of Physiology
J. Polymer Sci.	Journal of Polymer Science
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie (bis 1943)
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry
Klin. Wschr.	Klinische Wochenschrift
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta (bis 1953)
Mikrochim. Acta [Wien]	Mikrochimica Acta
Mh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Österr. Chem.-Ztg.	Österreichische Chemiker-Zeitung
Physik. Z.	Physikalische Zeitschrift
Proc. Roy. Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Svensk Kem. Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Elektrochem.	Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie
Z. Naturforsch.	Zeitschrift für Naturforschung
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série, entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52